

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 6 月 1 1 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 7 4 7 8 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 7 4 7 8 4

出 願 人

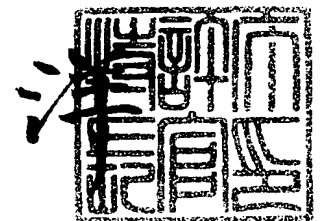
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2 0 0 5 年 6 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川

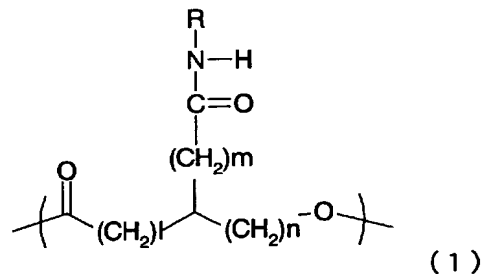


【書類名】	付 訂 願
【整理番号】	0003897-01
【提出日】	平成16年 6月11日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C12N 9/24
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 見目 敬
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 福井 樹
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 三原 知恵子
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 草刈 亜子
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 矢野 哲哉
【特許出願人】	
【識別番号】	000001007
【氏名又は名称】	キャノン株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100123788
【弁理士】	
【氏名又は名称】	宮崎 昭夫
【電話番号】	03-3585-1882
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106297
【弁理士】	
【氏名又は名称】	伊藤 克博
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106138
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石橋 政幸
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	201087
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

## 【請求項 1】

化学式 (1) で示すユニットを分子中に 1 ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

## 【化 1】

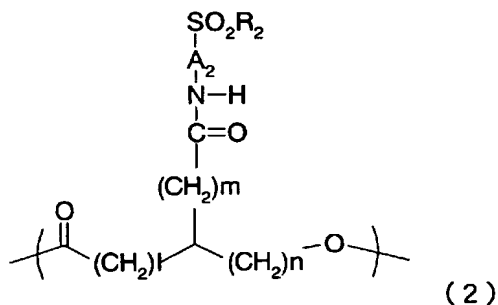


(式中、R は  $-A_1-SO_2R_1$  を表す。R<sub>1</sub> は OH、ハロゲン原子、ONa、OK または OR<sub>1a</sub> である。R<sub>1a</sub> 及び A<sub>1</sub> は、それぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。また、l は、1～4 から選ばれた整数であり、n は、1～4 から選ばれた整数であり、m は 0～8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R、R<sub>1</sub>、R<sub>1a</sub>、A<sub>1</sub>、l、m 及び n は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

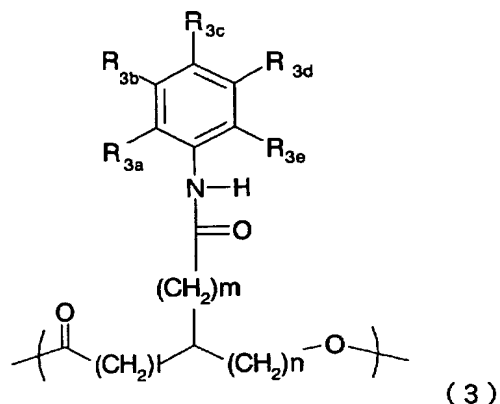
## 【請求項 2】

化学式 (1) のユニットとして化学式 (2)、化学式 (3)、化学式 (4A) または (4B) で示すユニットを分子中に 1 ユニット以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリヒドロキシアルカノエート。

## 【化 2】

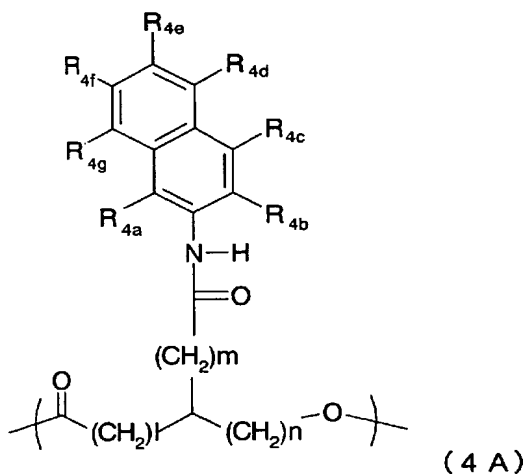


(式中、R<sub>2</sub> は OH、ハロゲン原子、ONa、OK または OR<sub>2a</sub> である。R<sub>2a</sub> は直鎖状または分岐状の炭素数 1 から 8 のアルキル基、あるいは、置換または未置換のフェニル基である。A<sub>2</sub> は直鎖状または分岐状の炭素数 1 から 8 のアルキレン基を表す。また、l は、1～4 から選ばれた整数であり、n は、1～4 から選ばれた整数であり、m は 0～8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、A<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>2a</sub>、l、m 及び n は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)



(式中、 $R_{3a}$ 、 $R_{3b}$ 、 $R_{3c}$ 、 $R_{3d}$ 及び $R_{3e}$ はそれぞれ独立して、 $SO_2 R_{3f}$  ( $R_{3f}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{3f1}$ である。 $(R_{3f1})$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、あるいは置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、OH基、 $NH_2$ 基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{3g}$  ( $R_{3g}$ はH原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す。)、アセトアミド基、OPh基、NHPPh基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基を表し (Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも1つは $SO_2 R_{3f}$ である。また、 $l$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{3a}$ 、 $R_{3b}$ 、 $R_{3c}$ 、 $R_{3d}$ 、 $R_{3e}$ 、 $R_{3f}$ 、 $R_{3f1}$ 、 $R_{3g}$ 、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

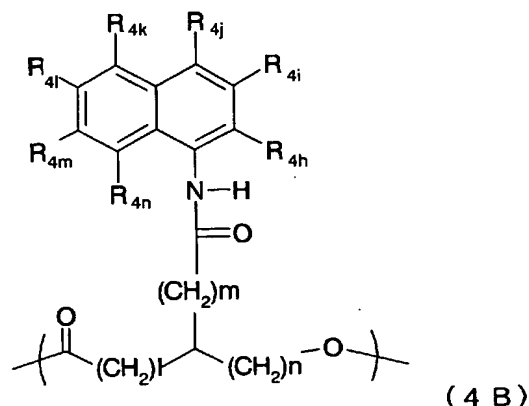
## 【化4】



(式中、 $R_{4a}$ 、 $R_{4b}$ 、 $R_{4c}$ 、 $R_{4d}$ 、 $R_{4e}$ 、 $R_{4f}$ 及び $R_{4g}$ は、それぞれ独立して、 $SO_2 R_{40}$  ( $R_{40}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{401}$ である。 $(R_{401})$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、OH基、 $NH_2$ 基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{4p}$  ( $R_{4p}$ : H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPPh基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基を表し (Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも1つは $SO_2$

R<sub>40</sub>である。また、lは、1～4から選ばれた整数であり、nは、1～4から選ばれた整数であり、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>4a</sub>、R<sub>4b</sub>、R<sub>4c</sub>、R<sub>4d</sub>、R<sub>4e</sub>、R<sub>4f</sub>、R<sub>4g</sub>、R<sub>40</sub>、R<sub>40l</sub>、R<sub>4p</sub>、l、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化5】



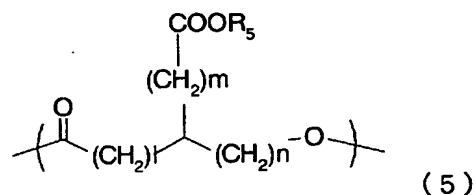
(4B)

(式中、R<sub>4h</sub>、R<sub>4i</sub>、R<sub>4j</sub>、R<sub>4k</sub>、R<sub>4l</sub>、R<sub>4m</sub>及びR<sub>4n</sub>は、それぞれ独立して、SO<sub>2</sub>R<sub>40</sub>(R<sub>40</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>40l</sub>である。(R<sub>40l</sub>は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR<sub>4p</sub>(R<sub>4p</sub>:H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表し(Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも一つはSO<sub>2</sub>R<sub>40</sub>である。また、lは、1～4から選ばれた整数であり、nは、1～4から選ばれた整数であり、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>4h</sub>、R<sub>4i</sub>、R<sub>4j</sub>、R<sub>4k</sub>、R<sub>4l</sub>、R<sub>4m</sub>、R<sub>4n</sub>、R<sub>40</sub>、R<sub>40l</sub>、R<sub>4p</sub>、l、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項3】

化学式(5)で示すユニットを1ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

【化6】



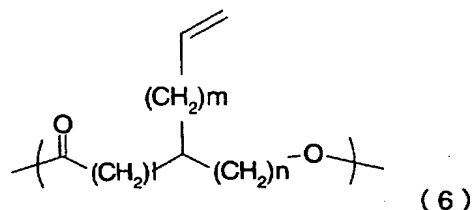
(式中、R<sub>5</sub>は、水素、塩を形成する基、または、R<sub>5a</sub>である。R<sub>5a</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基、または、糖類を有する置換基である。lは、1～4から選ばれた整数であり、nは、1～4から選ばれた整数であり、mは、0～8から選ばれた整数であり、lが1、3、4の場合、nは、1～4から選ばれた整数であり、mは、0～8から選ばれた整数である。lが2で、nが1、3、4の場合、mは、0～8から選ばれた整数である。lが2で、nが2の場合、mは、1～8から選ばれた整数である。また、lが2で、nが2で、mが0の場合、R<sub>5a</sub>は糖類を有する置換基である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>5</sub>、R<sub>5a</sub>、l、m及びnは、各ユニット毎に独立し

(上記の意味を仮す。)

【請求項 4】

化学式 (6) で示すユニットを 1 ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

【化 7】

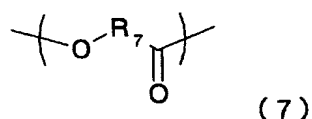


(式中、 $l$  は、1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は、1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $m$  は、0 ～ 8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$  及び  $n$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項 5】

化学式 (7) で示されるユニットを更に分子中に含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート。

【化 8】

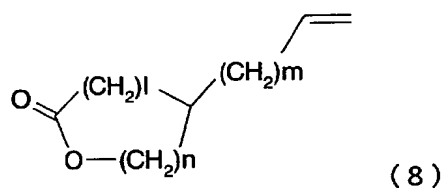


( $R_7$  は、炭素数 1 ～ 11 の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基 (各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が 1 ～ 2 のアルキレン基である) または、アリアルで置換されていてもよい炭素数 1 ～ 5 のアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、 $R_7$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

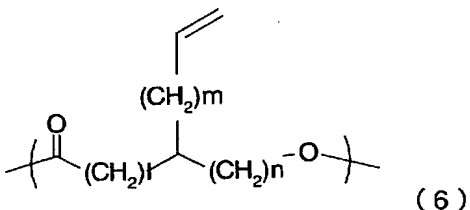
【請求項 6】

化学式 (8) で示される化合物を触媒の存在下で重合する工程を有することを特徴とする化学式 (6) で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化 9】



(式中、 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $m$  は 0 ～ 8 から選ばれた整数である。)

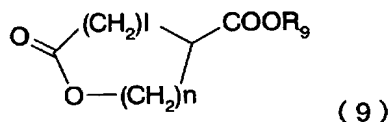


(式中、 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $m$  は 0 ～ 8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$  及び  $n$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項 7】

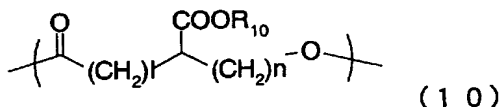
化学式 (9) で示される化合物を触媒の存在下で重合する工程を有することを特徴とする化学式 (10) で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化 11】



(式中、 $R_9$  は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基の置換基である。 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数である。 $l$  が 1、3、4 の場合、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $l$  が 2 の場合、 $n$  が 1、3、4 である。)

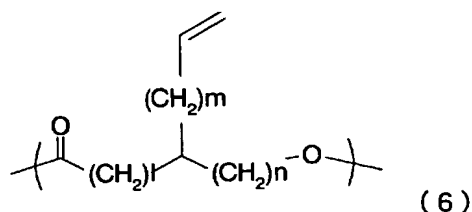
【化 12】



(式中、 $R_{10}$  は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $l$  が 1、3、4 の場合、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数である。 $l$  が 2 の場合、 $n$  が 1、3、4 である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $n$  及び  $R_{10}$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

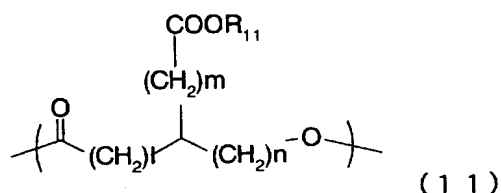
【請求項 8】

化学式 (6) で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分を酸化する工程を有することを特徴とする化学式 (11) で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。



(式中、 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $m$  は 0 ～ 8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$  及び  $n$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

## 【化 1 4】

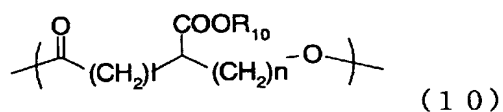


(式中、 $R_{11}$  は、水素、または、塩を形成する基である。 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $m$  は 0 ～ 8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  及び  $R_{11}$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

## 【請求項 9】

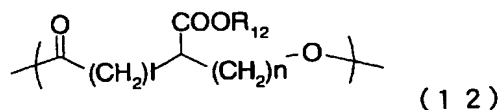
化学式 (10) で示すユニットに示されるポリヒドロキシアルカノエートを酸またはアルカリの存在下で加水分解する或いは接触還元を含む水素化分解する工程を有することを特徴とする、化学式 (12) で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

## 【化 1 5】



(式中、 $R_{10}$  は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐状のアルキル基、または、アラルキル基の置換基である。 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $l$  が 1、3、4 の場合、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数である。 $l$  が 2 の場合、 $n$  が 1、3、4 である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $n$  及び  $R_{10}$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

## 【化 1 6】



(式中、 $R_{12}$  は、水素、または、塩を形成する基である。 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数で

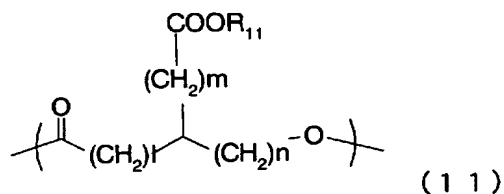


のり、 $n$ は1～4から選ばれた整数であり、 $l$ が1、3、4の場合、 $n$ は1～4から選ばれた整数である。 $l$ が2の場合、 $n$ が1、3、4である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $n$ 及び $R_{12}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項10】

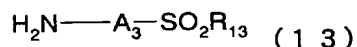
化学式(11)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(13)で示されるアミン化合物の少なくとも1種とを縮合反応させる工程を有することを特徴とする化学式(1)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化17】



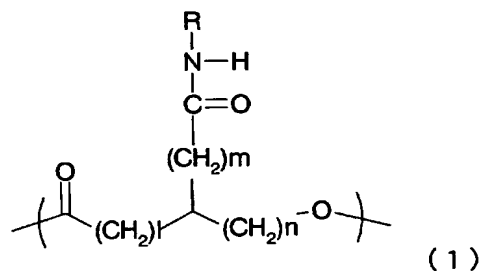
(式中、 $R_{11}$ は、水素、または、塩を形成する基である。 $l$ は1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $R_{11}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化18】



(式中、 $R_{13}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{13a}$ である。また、 $R_{13a}$ 及び $A_3$ はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $R_{13}$ 、 $R_{13a}$ 及び $A_3$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化19】



(式中、 $R$ は $\text{---A}_1\text{---SO}_2\text{R}_1$ を表す。 $R_1$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{1a}$ である。 $R_{1a}$ 及び $A_1$ はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。 $l$ は1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R_{1a}$ 、 $A_1$ 、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【発明の名称】 ビニル基、エステル基、カルボキシル基並びにスルホン酸基を有するポリヒドロキシアルカノエート並びにその製造方法

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法に関する。

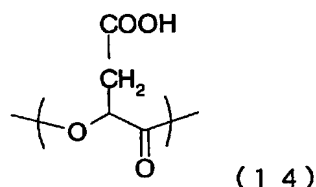
【背景技術】

【 0 0 0 2 】

生分解性高分子材料は、医用材料やドラッグデリバリーシステム、環境適合性材料などに幅広く応用されている。近年は、これらに加え更に、新たな機能が要求されており、様々な研究が行われている。特に、ポリ乳酸に代表される、ポリヒドロキシアルカノエートについては、分子内に化学修飾可能な官能基を導入することが検討されており、カルボキシル基やビニル基などが導入された化合物について報告がある。例えば、側鎖にカルボキシル基を持つポリヒドロキシアルカノエートとしては、ポリリンゴ酸が知られている。このポリリンゴ酸のポリマーには、ポリマー形成の仕方により、化学式（１４）、

【 0 0 0 3 】

【化１】

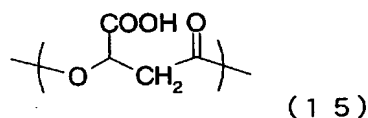


【 0 0 0 4 】

で表される  $\alpha$  タイプと、化学式（１５）、

【 0 0 0 5 】

【化２】

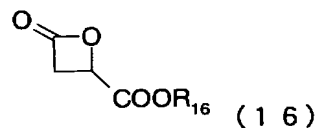


【 0 0 0 6 】

で表される  $\beta$  タイプが知られている。このうち、 $\beta$  タイプのポリリンゴ酸及びその共重合体については、米国特許第 4 2 6 5 2 4 7 号明細書（特許文献 1）に、化学式（１６）、

【 0 0 0 7 】

【化３】



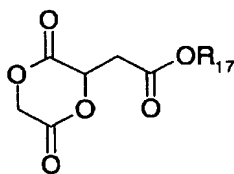
【 0 0 0 8 】

（ $R_{16}$ ：ベンジル基）

で表される  $\beta$ -マロラクトンのベンジルエステルを開環重合したポリマーが開示されている。また、 $\alpha$  タイプのポリリンゴ酸-グリコール酸共重合体、並びにグリコール酸をはじめとするその他のヒドロキシアルカン酸を含む共重合体については、特開平 2-3415

【0009】

【化4】



(17)

【0010】

(R<sub>17</sub>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基などの低級アルキル基およびベンジル基など)

で表される六員環ジエステルモノマーと環状ジエステルであるグリコリド及びラクチド、ω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環反応エステルであるラクトン類との共重合したポリマーが開示されている。

【0011】

また、側鎖にカルボキシル基持つポリヒドロキシアリカノエートとしては、Macromolecules 2000, 33(13), 4619-4627 (非特許文献1) に7-オキソ-4-オキセパンカルボン酸エステルを開環重合することで側鎖にエステル基を有するポリマーを製造し、更に水素化分解され、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが製造されたことについて開示されている。Biomacromolecules 2000, 1, 275 (非特許文献2) には、ポリ(ε-カプロラクトン)にリチウムジイソプロピルアミドを反応させ、更にはクロロギ酸ベンジルとを反応させることにより、ポリ(ε-カプロラクトン)の主鎖中にあるカルボニル基のα位のメチレン基にベンジルオキシカルボニル基が導入されたポリマーが開示されている。Macromolecular Bioscience 2004, 4, 232 (非特許文献3) には、ポリ乳酸にリチウムジイソプロピルアミドを反応させ、更にはブromo酢酸ベンジルとを反応させることにより、ポリ乳酸の主鎖中にあるカルボニル基のα位のメチレン基に(ベンジルオキシカルボニル)メチル基が導入されたポリマーが開示されている。

側鎖にビニル基を持つポリヒドロキシアリカノエートとしては、Polymeric Materials Science & Engineering 2002, 87, 254 (非特許文献4) にα-アリル(δ-バレロラクトン)を開環重合したポリマーが開示されている。また、同様に側鎖にビニル基を持つポリヒドロキシアリカノエートとしては、Polymer Preprints 2002, 43(2), 727 (非特許文献5) に六員環ジエステルモノマーである3,6-ジアリル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンを開環重合したポリマーが開示されている。

【0012】

上記のように化学修飾可能な官能基を導入したポリヒドロキシアリカノエートに機能性を付与する構造を更に導入し、新たな機能を持つポリマーについての報告がある。International Journal of Biological Macromolecules 25 (1999) 265 (非特許文献6) では、α-リンゴ酸とグリコール酸の環状二量体の開環重合により、αタイプのリンゴ酸とグリコール酸の共重合体を得、得られたポリマーを脱保護することで側鎖にカルボキシル基を有するポリエステルを得る。この側鎖のカルボキシル基にトリペプチドを化学修飾し、得られたポリマーについて、細胞接着性について評価した所、良好な結果が得られたとしている。

【特許文献1】 米国特許第4265247号明細書

【特許文献2】 特開平2-3415号公報

【非特許文献1】 Macromolecules 2000, 33(13), 4619-4627

【非特許文献2】 Biomacromolecules 2000, 1, 275

【非特許文献3】 Macromolecular Bioscience 2004, 4, 232

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

以上のように分子内に反応性官能基であるカルボキシル基を有するユニットやビニル基を有するユニットを導入し、その反応性官能基を化学修飾することで新たな機能性を付与することは可能ではあると考えられるが、その報告例は少ない。そこで本発明は、分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法、並びにその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

そこで本発明者らは、分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート、及びその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエートの開発をめざして鋭意研究を重ねてきた結果、以下に示す発明に至った。

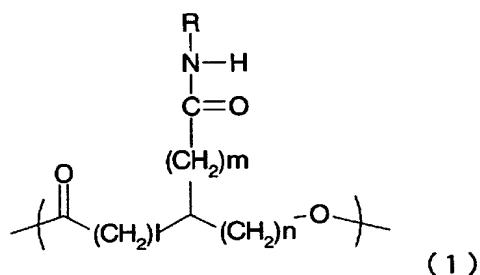
## 【0015】

本発明にかかるポリヒドロキシアルカノエートには、以下に示すものが含まれる。

(1) 化学式(1)で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエート。

## 【0016】

## 【化5】

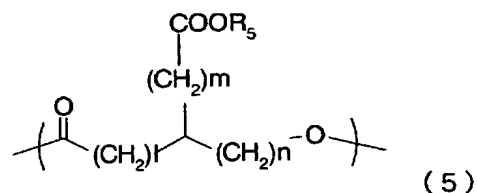


## 【0017】

(式中、Rは $-\text{A}_1-\text{SO}_2\text{R}_1$ を表す。R<sub>1</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>1a</sub>である。R<sub>1a</sub>及びA<sub>1</sub>はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。また、lは、1～4から選ばれた整数であり、nは、1～4から選ばれた整数であり、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R、R<sub>1</sub>、R<sub>1a</sub>、A<sub>1</sub>、l、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(2) 化学式(5)で示すユニットを1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエート。

## 【0018】



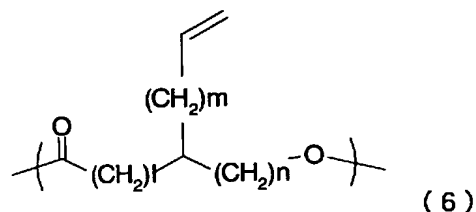
## 【0019】

(式中、 $R_5$ は、水素、塩を形成する基、または、 $R_{5a}$ である。 $R_{5a}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基、または、糖類を有する置換基である。 $l$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は、0～8から選ばれた整数であり、 $l$ が1、3、4の場合、 $n$ は1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。 $l$ が2で、 $n$ が1、3、4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。 $l$ が2で、 $n$ が2の場合、 $m$ は1～8から選ばれた整数である。また、 $l$ が2で、 $n$ が2で、 $m$ が0の場合、 $R_{5a}$ の糖類の置換基である。複数のユニットが存在する場合、 $R_5$ 、 $R_{5a}$ 、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(3) 化学式(6)で示すユニットを1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエート。

## 【0020】

## 【化7】



## 【0021】

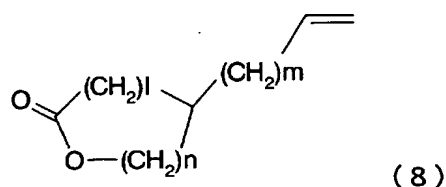
(式中、 $l$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は、0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

一方、本発明にかかるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法には以下の各方法が含まれる。

(A) 化学式(8)で示されるユニットを有する化合物を触媒の存在下で重合する工程を有する化学式(6)で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

## 【0022】

## 【化8】

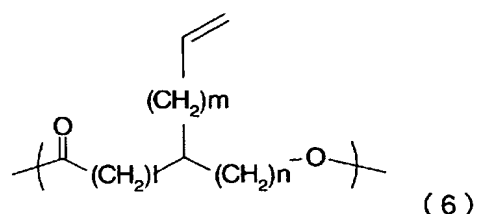


## 【0023】

(式中、I は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、II は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、III は 0 ～ 8 から選ばれた整数である。)

【0024】

【化9】



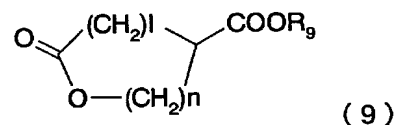
【0025】

(式中、I は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、n は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、m は 0 ～ 8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、I、m 及び n は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(B) 化学式 (9) で示される化合物を触媒の存在下で重合する工程を有する化学式 (10) のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0026】

【化10】

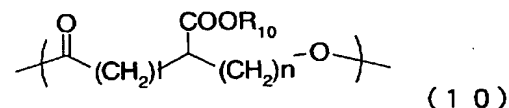


【0027】

(式中、R<sub>g</sub> は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐状のアルキル基、または、アラルキル基である。I は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、n は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、I が 1、3、4 の場合、n は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、I が 2 の場合、n が 1、3、4 である。)

【0028】

【化11】



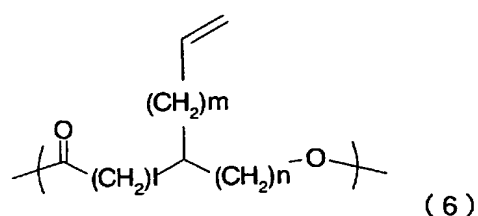
【0029】

(式中、R<sub>10</sub> は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐状のアルキル基、または、アラルキル基である。I は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、n は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、I が 1、3、4 の場合、n は 1 ～ 4 から選ばれた整数である。I が 2 の場合、n が 1、3、4 である。複数のユニットが存在する場合、I、n 及び R<sub>10</sub> は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(C) 化学式 (6) で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分を酸化反応させる工程を有する化学式 (11) で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【 0 0 3 0 】

【化 1 2】

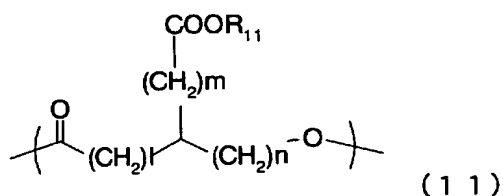


【 0 0 3 1 】

(式中、 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $m$  は 0 ～ 8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$  及び  $n$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【 0 0 3 2 】

【化 1 3】



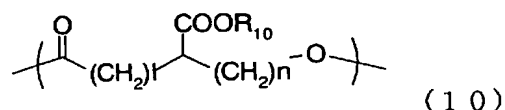
【 0 0 3 3 】

(式中、 $R_{11}$  は、水素、または、塩を形成する基である。 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $m$  は 0 ～ 8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  及び  $R_{11}$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(D) 化学式 (10) で示すユニットに示されるポリヒドロキシアルカノエートを酸またはアルカリの存在下で加水分解する或いは接触還元を含む水素化分解する工程を有する化学式 (12) で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【 0 0 3 4 】

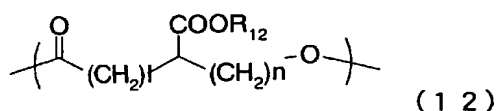
【化 1 4】



【 0 0 3 5 】

(式中、 $R_{10}$  は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐状のアルキル基、または、アラルキル基である。 $l$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数であり、 $l$  が 1、3、4 の場合、 $n$  は 1 ～ 4 から選ばれた整数である。 $l$  が 2 の場合、 $n$  が 1、3、4 である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $n$  及び  $R_{10}$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【 0 0 3 6 】



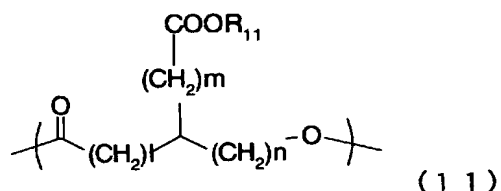
## 【0037】

(式中、 $R_{12}$ は、水素、または、塩を形成する基である。 $l$ は1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は1～4から選ばれた整数であり、 $l$ が1、3、4の場合、 $n$ は1～4から選ばれた整数である。 $l$ が2の場合、 $n$ が1、3、4である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $n$ 及び $R_{12}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(E) 化学式(11)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(13)で示されるアミン化合物の少なくとも1種とを縮合反応させる工程を有する化学式(1)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

## 【0038】

## 【化16】

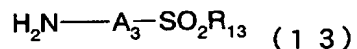


## 【0039】

(式中、 $R_{11}$ は、水素、または、塩を形成する基である。 $l$ は1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $R_{11}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

## 【0040】

## 【化17】

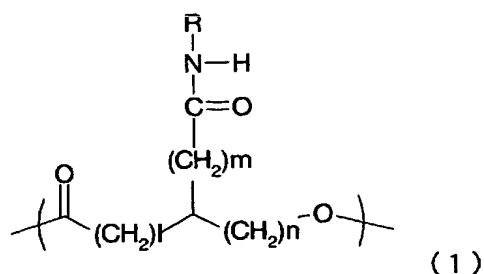


## 【0041】

(式中、 $R_{13}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{13a}$ である。また、 $R_{13a}$ 及び $A_3$ はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $R_{13}$ 、 $R_{13a}$ 及び $A_3$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

## 【0042】





## 【0043】

(式中、Rは $-\text{A}_1-\text{SO}_2\text{R}_1$ を表す。R<sub>1</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>1a</sub>である。R<sub>1a</sub>及びA<sub>1</sub>はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。lは1～4から選ばれた整数であり、nは、1～4から選ばれた整数であり、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R、R<sub>1</sub>、R<sub>1a</sub>、A<sub>1</sub>、l、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

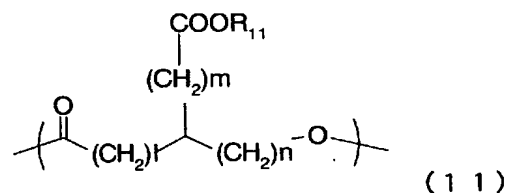
【発明を実施するための最良の形態】

## 【0044】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明で目的とする化学式(1)で示すポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として用いる化学式(11)で表されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(13)で示すアミノスルホン酸化合物の少なくとも1種との反応で製造することができる。

## 【0045】

## 【化19】

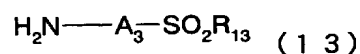


## 【0046】

(式中、R<sub>11</sub>は、水素、または、塩を形成する基である。lは1～4から選ばれた整数であり、nは1～4から選ばれた整数であり、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、l、m、n及びR<sub>11</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

## 【0047】

## 【化20】



## 【0048】

(式中、R<sub>13</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>13a</sub>である。また、R<sub>13a</sub>及びA<sub>3</sub>はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の

力百狀環構造、直鎖または分岐状の複素環構造を有する基がつけられる（すなわ、 $R_{13a}$ はこれらから選択された構造を有する一価の基であり、 $A_3$ はこれらから選択された構造を有する二価の基である。）。複数のユニットが存在する場合、 $R_{13}$ 、 $R_{13a}$ 及び $A_3$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

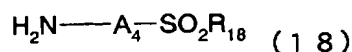
更に詳しくは、 $R_{13}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{13a}$ である。 $R_{13a}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、あるいは置換または未置換のフェニル基である。 $A_3$ は $C_1 \sim C_8$ の直鎖もしくは分岐状の置換または未置換のアルキレン基、置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフタレン基、あるいは、置換または未置換のN、S、Oの何れか一つ以上を含む複素環構造を有する基を表す。 $A_3$ が環構造の場合、未置換の環がさらに縮合してもよい。また、複数のユニットが存在する場合、 $R_{13}$ 、 $R_{13a}$ 及び $A_3$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。

【0049】

$A_3$ が直鎖の置換または未置換のアルキレン基の場合は、下記の化学式(18)で表されるアミノスルホン酸化合物が挙げられる。

【0050】

【化21】



【0051】

(式中、 $R_{18}$ は、OH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{18a}$ である。 $R_{18a}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、あるいは、置換または未置換のフェニル基である。 $A_4$ は $C_1 \sim C_8$ の直鎖もしくは分岐状の置換または未置換のアルキレン基であり、置換されている場合は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基などが置換されていてもよい。)

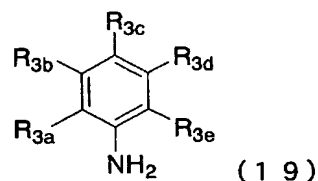
化学式(18)で示される化合物としては、2-アミノエタンスルホン酸(タウリン)、3-アミノプロパンスルホン酸、4-アミノブタンスルホン酸、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸や、そのアルカリ金属塩、エステル化合物があげられる。

【0052】

$A_3$ が、置換または未置換のフェニレン基の場合は、下記の化学式(19)で表されるアミノスルホン酸化合物が挙げられる。

【0053】

【化22】



【0054】

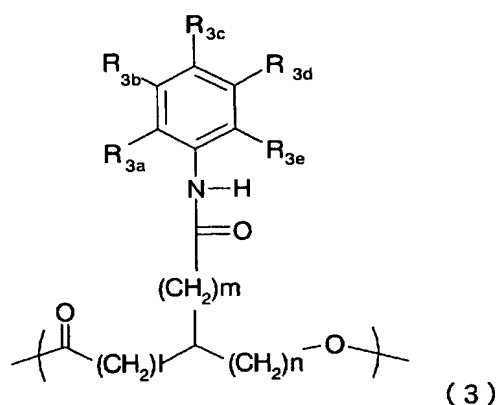
(式中、 $R_{3a}$ 、 $R_{3b}$ 、 $R_{3c}$ 、 $R_{3d}$ 、 $R_{3e}$ は、それぞれ独立して、 $SO_2R_{3f}$ ( $R_{3f}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{3f1}$ である。( $R_{3f1}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、 $NH_2$ 基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{3g}$ ( $R_{3g}$ はH原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPPh基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基を表し(Phはフェニル基を表す)、これらの基の少なくとも一つが $SO_2R_{3f}$ である。複

数のラットがけはする物口、 $R_{3a}$ 、 $R_{3b}$ 、 $R_{3c}$ 、 $R_{3d}$ 、 $R_{3e}$ 、 $R_{3f}$ 、 $R_{3g}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

化学式(19)で示される化合物を用いることで、化学式(3)で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエートを得ることができる。

【0055】

【化23】



【0056】

(式中、 $R_{3a}$ 、 $R_{3b}$ 、 $R_{3c}$ 、 $R_{3d}$ 、 $R_{3e}$ 、 $l$ 、 $n$ 及び $m$ は上記と同様に定義される。)

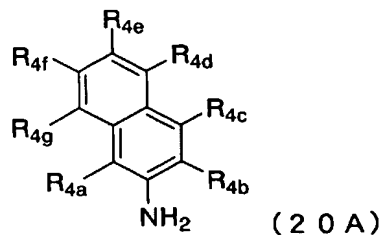
化学式(19)で示される化合物としては、 $p$ -アミノベンゼンスルホン酸(スルファニル酸)、 $m$ -アミノベンゼンスルホン酸、 $o$ -アミノベンゼンスルホン酸、 $m$ -トルイジン-4-スルホン酸、 $o$ -トルイジン-4-スルホン酸ナトリウム塩、 $p$ -トルイジン-2-スルホン酸、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸、 $o$ -アニジン-5-スルホン酸、 $p$ -アニジン-3-スルホン酸、3-ニトロアニリン-4-スルホン酸、2-ニトロアニリン-4-スルホン酸ナトリウム塩、4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム塩、1,5-ジニトロアニリン-4-スルホン酸、2-アミノフェノール-4-ヒドロキシ-5-ニトロベンゼンスルホン酸、2,4-ジメチルアニリン-5-スルホン酸ナトリウム塩、2,4-ジメチルアニリン-6-スルホン酸、3,4-ジメチルアニリン-5-スルホン酸、4-イソプロピルアニリン-6-スルホン酸、4-トリフルオロメチルアニリン-6-スルホン酸、3-カルボキシ-4-ヒドロキシアニリン-5-スルホン酸、4-カルボキシアニリン-6-スルホン酸、およびそのアルカリ金属塩、エステル化物等が挙げられる。

【0057】

$A_3$ が、置換または未置換のナフタレン基の場合は、下記の化学式(20A)又は化学式(20B)で表されるアミノスルホン酸化合物が挙げられる。

【0058】

【化24】



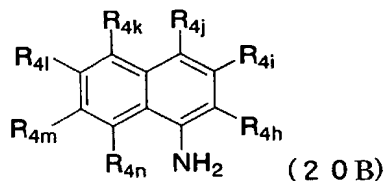
【0059】

(式中、 $R_{4a}$ 、 $R_{4b}$ 、 $R_{4c}$ 、 $R_{4d}$ 、 $R_{4e}$ 、 $R_{4f}$ 及び $R_{4g}$ は、それぞれ独立して、 $SO_2R_{40}$ ( $R_{40}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{401}$ )である。( $R_{401}$ は直鎖状

または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。) )、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR<sub>4p</sub> (R<sub>4p</sub>: H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表し (Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも1つはSO<sub>2</sub>R<sub>40</sub>である。)

【0060】

【化25】



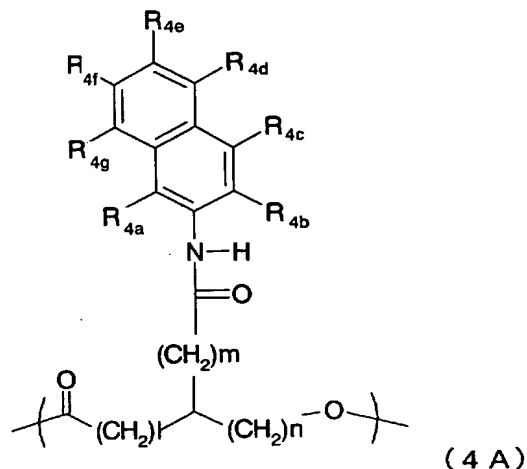
【0061】

(式中、R<sub>4h</sub>、R<sub>4i</sub>、R<sub>4j</sub>、R<sub>4k</sub>、R<sub>4l</sub>、R<sub>4m</sub>及びR<sub>4n</sub>は、それぞれ独立して、SO<sub>2</sub>R<sub>40</sub> (R<sub>40</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>401</sub>である。(R<sub>401</sub>は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR<sub>4p</sub> (R<sub>4p</sub>: H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表し (Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも一つはSO<sub>2</sub>R<sub>40</sub>である。)

化学式(20A)または(20B)で示される化合物を用いることで、化学式(4A)または(4B)で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエートを得ることができる。

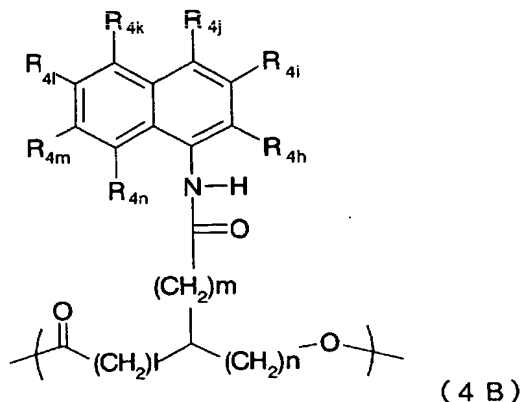
【0062】

【化26】



【0063】

(式中、R<sub>4a</sub>、R<sub>4b</sub>、R<sub>4c</sub>、R<sub>4d</sub>、R<sub>4e</sub>、R<sub>4f</sub>、l、n及びmは上記と同様に定義される。)



## 【0064】

(式中、 $R_{4h}$ 、 $R_{4i}$ 、 $R_{4j}$ 、 $R_{4k}$ 、 $R_{4l}$ 、 $R_{4m}$ 、 $R_{4n}$ 、 $l$ 、 $n$ 及び $m$ は、上記と同様に定義される。)

化学式(20A)または(20B)で示される化合物としては、1-ナフチルアミン-5-スルホン酸、1-ナフチルアミン-4-スルホン酸、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸、2-ナフチルアミン-5-スルホン酸、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチルアミン-7-スルホン酸、1-ナフチルアミン-2-エトキシ-6-スルホン酸、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、6-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸、1-アミノ-8-ナフトール-2,4-スルホン酸-ナトリウム塩、1-アミノ-8-ナフトール-3,6-スルホン酸-ナトリウム塩など、スルホン酸、またはそのアルカリ金属塩、エステル化物などが挙げられる。

## 【0065】

$A_3$ が置換または未置換のN、S、Oの何れか一つ以上を含む複素環構造を有する基の場合は、複素環として、ピリジン環、ピペラジン環、フラン環、チオール環などのいずれでもよい。化合物としては、2-アミノピリジン-6-スルホン酸、2-アミノピペラジン-6-スルホン酸など、スルホン酸、またはそのアルカリ金属塩、エステル化物などが挙げられる。

スルホン酸エステルの場合のスルホン酸とエステル結合している基としては、上記のとおり、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、置換または未置換の複素環構造を有する基などがあげられる。更に、直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基などが好ましい。エステル化の容易さなどの点から、 $OC_1H_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $OC_6H_5$ 、 $OC_3H_7$ 、 $OC_4H_9$ 、 $OC_1H(CH_3)_2$ 、 $OC_1H_2CH_3)_3$ 、 $OC(CH_3)_3$ などがさらに好ましい。

## 【0066】

(化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアリカノエートの製造方法)

本発明における化学式(11)に示すユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートと化学式(13)で示すアミノスルホン酸化合物との反応について詳しく述べる。

## 【0067】

本発明に用いられる化学式(13)に示す化合物の使用量は、出発原料として用いる化学式(11)に示すユニットに対して、0.1~50.0倍モル、好ましくは、1.0~20.0倍モルの範囲である。

## 【0068】

本発明のカルボン酸とアミンからアミド結合を生成する方法としては、加熱脱水による縮合反応などがある。特に、ポリマー主鎖のエステル結合が切断されないようなマイルドな反応条件という点から、カルボン酸部分を活性化剤で活性化させ、活性アシル中間体を生成させてから、アミンと反応させる方法が有効である。活性アシル中間体として、酸ハ

ロノン化物、酸無水物、塩化エーテルなどがあげられる。特に、縮合剤を用い、同一反応場中でアミド結合を形成する方法が、生産プロセスの簡略化という点からは好ましい。必要ならば、一旦、酸ハロゲン化物として単離してから、アミンとの縮合反応を行うことも可能である。

#### 【0069】

用いられる縮合剤としては、芳香族ポリアミドの重縮合に使用されるリン酸系縮合剤、ペプチド合成に使用されるカルボジイミド系縮合剤、酸塩化物系縮合剤などを化学式(13)と(11)の化合物の組み合わせにより、適宜選択することが可能である。

#### 【0070】

リン酸系縮合剤としては、亜リン酸エステル系縮合剤、リン塩化物系縮合剤、リン酸無水物系縮合剤、リン酸エステル系縮合剤、リン酸アミド系縮合剤、などがあげられる。本発明の反応では、亜リン酸エステル等の縮合剤を用いることが可能である。この際使用される亜リン酸エステル類としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリ-*o*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-トリル、亜リン酸トリ-*m*-トリル、亜リン酸ジ-*m*-トリル、亜リン酸トリ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-クロロフェニル、亜リン酸トリ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸ジ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル等が挙げられる。中でも、亜リン酸トリフェニルが好ましく用いられる。また、ポリマーの溶解性、反応性などの向上のために、リチウムクロライド、塩化カルシウムなどの金属塩を添加してもよい。

#### 【0071】

カルボジイミド系縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、*N*-エチル-*N'*-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド(EDC=WSCl)、ジイソプロピルカルボジイミド(DIPC)、などがあげられる。DCCあるいは、WSClと、*N*-ヒドロキシスクシンイミド(HONSu)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBt)、あるいは3-ヒドロキシ-4-オキソ-3,4-ジヒドロ-1,2,3-ベンゾトリアジン(HOObt)などと組み合わせて用いてもよい。

#### 【0072】

縮合剤の使用量は、化学式(11)に示すユニットに対して、0.1~50倍モル、好ましくは、1~20倍モルの範囲である。

#### 【0073】

本発明の反応では、必要に応じ、溶媒を使用することができる。使用する溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、*N*,*N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミドなどの非プロトン性極性溶媒類、ピリジン、ピコリンなどのピリジン誘導体、*N*-メチルピロリドンなどが挙げられる。特に好ましくは、ピリジン、*N*-メチルピロリドンなどが用いられる。溶媒の使用量は、出発原料、塩基の種類、反応条件等に応じて適宜定め得る。本発明の方法において、反応温度は、特に限定されないが、通常は-20℃~溶媒の沸点の範囲の温度である。ただし、用いる縮合剤に合わせた最適な温度で反応を行うことが望ましい。

#### 【0074】

本発明の方法において、反応時間は、通常、1~48時間の範囲である。特に、1~10時間が好ましい。

#### 【0075】

本発明において、このようにして生成した化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含む反応液からの目的とするポリヒドロキシアルカノエートの回収、精製は、常法である蒸留などにより可能である。または、水、メタノール及びエタノールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン

すのユーナル類すの溶媒を反応後と均一化し、同時に得る化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートを沈殿させることにより、これを回収することができる。ここで得られた化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、必要ならば、単離精製することができる。この単離精製方法としては、特に制限はなく、化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートに不溶な溶媒を用いて再沈殿する方法、カラムクロマトグラフィーによる方法、透析法などを用いることができる。

#### 【0076】

本発明の別の製造方法として、化学式(1)中のR部分が $-A_1-SO_3H$ の場合、アミンとの縮合反応後にメチルエステル化剤を用いて、化学式(1)中のR部分を $-A_1-SO_3CH_3$ とするメチルエステル化を行う方法がある。メチルエステル化剤としては、ガスクロマトグラフィー分析における脂肪酸のメチルエステル化に用いられているものを利用することができる。メチルエステル化法としては、酸触媒法である塩酸-メタノール法、三フッ化ホウ素-メタノール法、硫酸-メタノール法は、ナトリウムメトキシド法、テトラメチルグアニジン法、トリメチルルシリルジアゾメタン法などの塩基触媒法などがあげられる。中でも、温和な条件下でメチル化ができるのでトリメチルルシリルジアゾメタン法が好ましい。

#### 【0077】

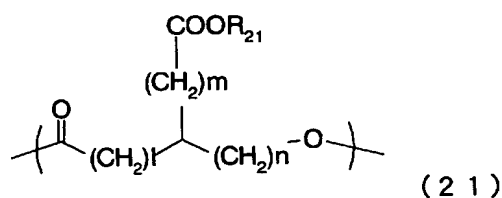
本発明の反応で使用する溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。特に好ましくは、ハロゲン化炭化水素類などが用いられる。溶媒の使用量は、出発原料、反応条件等に応じて適宜定め得る。本発明の方法において、反応温度は、特に限定されないが、通常は $-20 \sim 30^\circ C$ の範囲の温度である。ただし、用いる縮合剤、試薬に合わせた最適な温度で反応を行うことが望ましい。

#### 【0078】

一方、本発明の化学式(5)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(21)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(22)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、そのポリヒドロキシアルカノエートの側鎖二重結合部分を酸化する方法により製造できる。

#### 【0079】

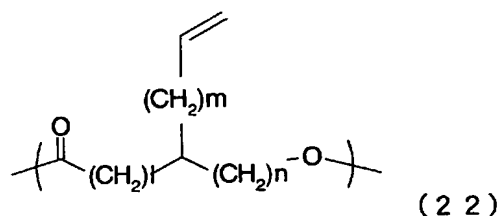
#### 【化28】



#### 【0080】

(式中、 $R_{21}$ は、水素、または、塩を形成する基である。lは、1~4から選ばれた整数であり、nは、1~4から選ばれた整数であり、mは、0~8から選ばれた整数であり、lが1、3、4の場合、nは、1~4から選ばれた整数であり、mは、0~8から選ばれた整数である。lが2で、nが1、3、4の場合、mは、0~8から選ばれた整数である。lが2で、nが2の場合、mは、1~8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{21}$ 、l、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

#### 【0081】



## 【0082】

(式中、 $l$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は、0～8から選ばれた整数であり、 $l$ が1、3、4の場合、 $n$ は、1～4から選ばれた整数であり、 $m$ は、0～8から選ばれた整数である。 $l$ が2で、 $n$ が1、3、4の場合、 $m$ は、0～8から選ばれた整数である。 $l$ が2で、 $n$ が2の場合、 $m$ は、1～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

上記のような炭素—炭素の二重結合を、酸化剤により、酸化開裂してカルボン酸を得る方法としては、例えば、過マンガン酸塩を用いる方法(J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806 (1973))、重クロム酸塩を用いる方法(Org. Synth., 4, 698 (1963))、過ヨウ素酸塩を用いる方法(J. Org. Chem., 46, 19 (1981))硝酸を用いる方法(特開昭59-190945号広報)、オゾンを用いる方法(J. Am. Chem. Soc., 81, 4273 (1959))等が知られており、また、Macromolecular chemistry, 4, 289-293 (2001)に、微生物生産したポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端の炭素—炭素二重結合を酸化剤として過マンガン酸カリウムを用い、反応を酸性条件下で行うことで、カルボン酸を得る方法が報告されている。本発明においても、同様の方法を用いることができる。

## 【0083】

酸化剤として用いる過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウムが一般的である。過マンガン酸塩の使用量は、酸化開裂反応が化学量論的反応であるため、化学式(22)で示すユニット1モルに対して、通常1モル当量以上、好ましくは、2～10モル当量使用するのがよい。反応系を酸性条件下にするためには通常、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸などの各種の無機酸や有機酸が用いられる。しかしながら、硫酸、硝酸、塩酸などの酸を用いた場合、主鎖のエステル結合が切断され、分子量低下を引き起こす恐れがある。そのため酢酸を用いることが好ましい。酸の使用量は、化学式(22)で示すユニット1モルに対して、通常、0.2～2000モル当量、好ましくは0.4～1000モル当量の範囲で用いられる。0.2モル当量以上であれば好ましい収率となり、2000モル当量以下であれば酸による分解物が副生することを低減できるためため、上記の範囲内とすることが好ましい。また、反応を促進する目的でクラウン—エーテルを用いることができる。この場合、クラウン—エーテルと過マンガン酸塩とは、錯体を形成し、反応活性が増大する効果が得られる。クラウン—エーテルとしては、ジベンゾ—18—クラウン—6—エーテル、ジシクロ—18—クラウン—6—エーテル、18—クラウン—6—エーテルが一般的に用いられる。クラウン—エーテルの使用量は、過マンガン酸塩1モルに対して、通常0.005～2.0モル当量、好ましくは、0.01～1.5モル当量の範囲で用いることが望ましい。

## 【0084】

また、本発明の酸化反応における溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、たとえば、水、アセトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルクロリ



ト、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を用いる。これらの溶媒のなかでも、ポリヒドロキシアルカノエートの溶解性を考慮すれば、メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類およびアセトンが好ましい。

#### 【0085】

本発明の酸化反応において、化学式(22)で示すユニット含むポリヒドロキシアルカノエート、過マンガン酸塩及び酸は一括して最初から溶媒とともに仕込んで反応させてもよく、それぞれを連続的若しくは断続的に系内に加えながら反応させてもよい。また、過マンガン酸塩のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いてポリヒドロキシアルカノエート及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエートのみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いて過マンガン酸塩及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。さらには、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を先に仕込んでおき、続いて過マンガン酸塩を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、過マンガン酸塩及び酸を先に仕込んでおき続いてポリヒドロキシアルカノエートを連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエート及び過マンガン酸塩を先に仕込んでおき続いて酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。

#### 【0086】

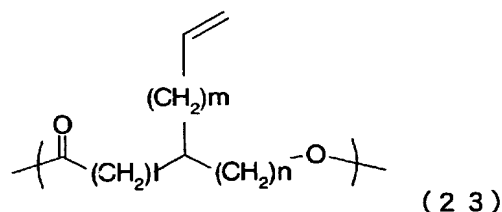
反応温度は、通常 $-40 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ とするのがよい。反応時間は、化学式(22)で示すユニットと過マンガン酸塩の量論比及び反応温度に依存するが、通常2～48時間とするのがよい。

#### 【0087】

なお、上記記載の酸化反応と同様の方法により、本発明で示す化学式(23)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートから酸化反応により化学式(24)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造することができる。この製造方法は、新規の製造方法である。

#### 【0088】

#### 【化30】

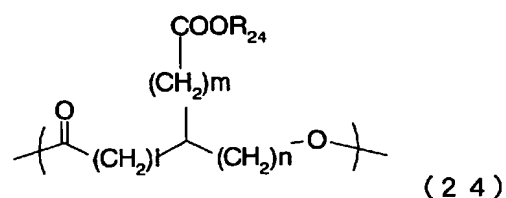


#### 【0089】

(式中、1は2であり、nは2であり、mは0である。)

#### 【0090】

#### 【化31】



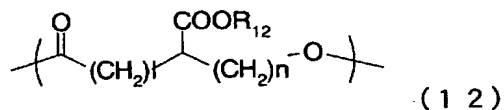
#### 【0091】

(式中、 $\text{R}_{24}$ は、水素、または塩を形成する基である。1は2であり、nは2であり、mは0である。)

また、化学式(9)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(12)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(10)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、その側鎖エステル部分を酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により製造することができる。

【0092】

【化32】

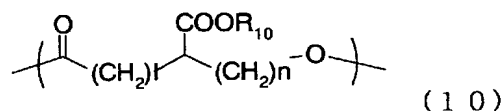


【0093】

(式中、 $R_{12}$ は、水素、または塩を形成する基である。 $l$ は1~4から選ばれた整数であり、 $n$ は1~4から選ばれた整数であり、 $l$ が1、3、4の場合、 $n$ は1~4から選ばれた整数である。 $l$ が2の場合、 $n$ が1、3、4である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $n$ 及び $R_{12}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0094】

【化33】



【0095】

(式中、 $R_{10}$ は、炭素数1~12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。 $l$ は1~4から選ばれた整数であり、 $n$ は1~4から選ばれた整数であり、 $l$ が1、3、4の場合、 $n$ は1~4から選ばれた整数である。 $l$ が2の場合、 $n$ が1、3、4である。複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $n$ 及び $R_{10}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法を用いる場合、溶媒として水、あるいは、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの水親和性の有機溶媒中において、塩酸、硫酸、硝酸、或いはリン酸などの無機酸類の水溶液あるいはトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、 $p$ -トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸を用いるか或いは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水性苛性アルカリ類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸アルカリ類の水溶液、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシド類のアルコール溶液を用いてこの方法をおこなうことができる。反応温度は、通常0~40℃、好ましくは0~30℃とするのがよい。反応時間は、通常0.5~48時間とするのがよい。但し、酸またはアルカリにより加水分解した場合、何れにおいても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合がある。

【0096】

接触還元を含む水素化分解する方法を用いてカルボン酸を得る方法を用いる場合、下記の如く行われる。即ち、適宜な溶媒中において、-20℃~使用溶媒の沸点、好ましくは、0~50℃の範囲の温度で、還元触媒存在下、水素を常圧又は、加圧下で作用させて接触還元をおこなう。使用溶媒としては、例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン

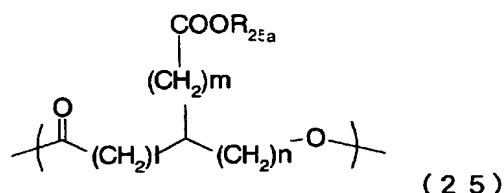
、シオキサン、ベンゼン、トルエン、シメチルホルムアミド、ヒタシ、N-アアルヒロリドンなどが挙げられる。また、これらの溶媒の混合溶媒を用いることもできる。還元触媒としては、パラジウム、白金、ロジウムなどの単独または担体に担持された触媒またはラネーニッケルなどが用いられる。反応時間は、通常0.5～72時間とするのがよい。このようにして生成した化学式(10)に示すユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエートを含む反応液は、ろ過により触媒を除去し、蒸留などにより溶媒を除去することで粗製のポリマーとして回収される。ここで得られた化学式(10)に示すユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエートは、必要ならば、単離精製することができる。この単離精製方法としては、特に制限はなく、化学式(10)に示すユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエートが不溶な溶媒を用いて沈殿させる方法、カラムクロマトグラフィーによる方法、透析法などを用いることができる。但し、接触還元を用いた場合においても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合もある。

【0097】

また、本発明の化学式(5)で示すユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエートにおいて、化学式(25)で示すユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエートは、出発原料として化学式(11)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエートを、エステル化剤を用いてエステル化することで製造できる。

【0098】

【化34】

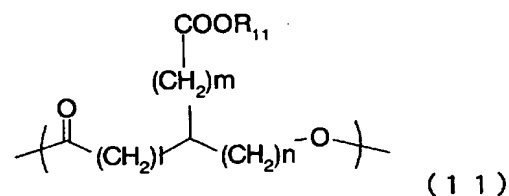


【0099】

(式中、 $R_{25a}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基、あるいは糖類を有する置換基である。lは、1～4から選ばれた整数であり、nは、1～4から選ばれた整数であり、mは、0～8から選ばれた整数であり、lが1、3、4の場合、nは、1～4から選ばれた整数であり、mは、0～8から選ばれた整数である。lが2で、nが1、3、4の場合、mは、0～8から選ばれた整数である。lが2で、nが2の場合、mは、1～8から選ばれた整数である。また、lが2で、nが2で、mが0の場合、 $R_{25a}$ は糖類を有する置換基である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{25a}$ 、l、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0100】

【化35】



【0101】

(式中、 $R_{11}$ は、水素、または、塩を形成する基である。lは1～4から選ばれた整数であり、nは1～4から選ばれた整数であり、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、l、m、n及び $R_{11}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を

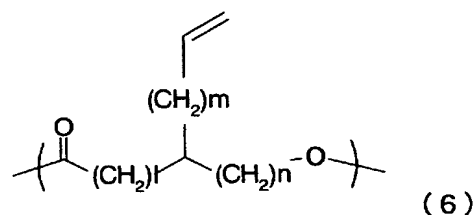
用いられるエステル化剤としては、ジアゾメタン及びDMFジメチルアセタール類を用いることができる。例えば、化学式(11)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、DMFジメチルアセタール、DMFジエチルアセタール、DMFジプロピルアセタール、DMFジイソプロピルアセタール、DMF-n-ブチルアセタール、DMF-tert-ブチルアセタール、またはDMFジネオペンチルアセタールなどと容易に反応し、対応するエステルを与える。また、アルコール類、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコールなど、糖構造を有する基を導入するための糖類、例えば、D-グルコース、D-フルクトース、その他の糖類などとの反応を、酸触媒、または、DCCなどの縮合剤を用いた方法により行うことで、エステル化されたポリヒドロキシアルカノエートが得られる。

【0102】

本発明の化学式(6)で示されるポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(8)で示されるω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物を触媒の存在下で重合することにより製造できる。

【0103】

【化36】

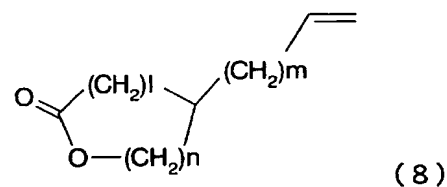


【0104】

(式中、lは1～4から選ばれた整数であり、nは1～4から選ばれた整数であり、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、l、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0105】

【化37】



【0106】

(式中、lは1～4から選ばれた整数であり、nは1～4から選ばれた整数であり、mは0～8から選ばれた整数である。)

本発明のω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物である化学式(8)を用いた化学式(6)で示されるユニットを含むポリエステルの製造では、重合方法については、特に制限はなく、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、塊状重合法などを採択することができる。また、重合溶媒を用いる場合は、その溶媒は特に限定されず、例えば炭素数5～18の脂肪族炭化水素や環式炭化水素、炭素数6～20の芳香族炭化水素などの不活性溶

媒、ノドノヒドロノノ、ノロロホルム、オロトシノロロハノセン、シオマツンなどを用いることができる。この重合に使用する触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。例えば、二塩化スズ、四塩化スズ、フッ化第一スズ、酢酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、その他のスズ塩が挙げられる。また、トリエトキシアルミニウム、トリー $n$ -プロボキシアルミニウム、トリー $i$ s $o$ -プロボキシアルミニウム、トリー $n$ -ブトキシアルミニウム、トリー $i$ s $o$ -ブトキシアルミニウム、塩化アルミニウム、ジー $i$ s $o$ -プロピル亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛、テトラー $n$ -プロボキシチタン、テトラー $n$ -ブトキシチタン、テトラー $n$ -ブトキシチタン、テトラー $t$ -ブトキシチタン、三フッ化アンチモン、酸化鉛、ステアリン酸鉛、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯体、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

#### 【0107】

これらの触媒の使用量は、モノマー化合物の総量に対し、0.0001～10重量%の範囲であり、より好ましくは0.001～5重量%の範囲である。

#### 【0108】

本発明においては、開環重合に際し、重合開始剤として、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、脂肪族アルコールはモノ、ジ、または多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、 $p$ -tert-ベンジルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール等の、ジアルコール、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、エリスリトール等の多価アルコールおよび乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの脂肪族アルコールは、用いられるアルコールの種類などの条件により若干の相違はあるが、通常、モノマーの総量に対し、0.01～10重量%の割合で用いられる。本発明において、開環重合反応温度は、25～200℃の範囲であり、好ましくは50～200℃、より好ましくは100～180℃の範囲である。

#### 【0109】

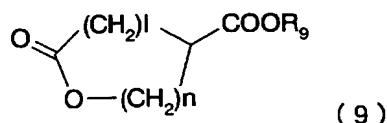
本発明において、開環重合反応は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気、あるいは減圧、もしくは加圧下で行ってもよく、その際、逐次、触媒、アルコールを添加してもかまわない。

#### 【0110】

また、本発明の化学式(10)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(9)で示される $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物を触媒の存在下で重合することにより製造できる。

#### 【0111】

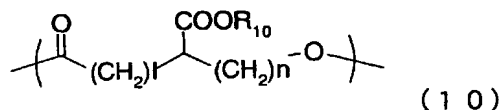
##### 【化38】



#### 【0112】

(式中、 $R_g$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいはアラルキル基である。1は1～4から選ばれた整数であり、 $n$ は1～4から選ばれた整数である。1が1、3、4の場合、 $n$ は1～4から選ばれた整数であり、1が2の場合、 $n$ が1、3、4である。)

#### 【0113】



## 【 0 1 1 4 】

(式中、 $R_{10}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいはアラルキル基である。lは1～4から選ばれた整数であり、nは1～4から選ばれた整数であり、lが1、3、4の場合、nは1～4から選ばれた整数である。lが2の場合、nが1、3、4である。複数のユニットが存在する場合、l及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

本発明のω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物である化学式(9)を用いた化学式(10)で示されるユニットを含むポリエステルの製造では、重合方法については、特に制限はなく、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、塊状重合法などを採択することができる。また、重合溶媒を用いる場合は、その溶媒は特に限定されず、例えば炭素数5～18の脂肪族炭化水素や環式炭化水素、炭素数6～20の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、テトラヒドロフラン、クロロホルム、オルトジクロロベンゼン、ジオキサンなどを用いることができる。

## 【 0 1 1 5 】

本発明において、重合に使用する触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。例えば、二塩化スズ、四塩化スズ、フッ化第一スズ、酢酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、その他のスズ塩が挙げられる。また、トリエトキシアルミニウム、トリ-n-プロポキシアルミニウム、トリ-isopropoxyアルミニウム、トリ-n-ブトキシアルミニウム、トリ-isobutoxyアルミニウム、塩化アルミニウム、ジ-isopropyl亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタン、三フッ化アンチモン、酸化鉛、ステアリン酸鉛、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯体、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

## 【 0 1 1 6 】

これらの触媒の使用量は、モノマー化合物の総量に対し、0.0001～10重量%の範囲であり、より好ましくは0.001～5重量%の範囲である。

## 【 0 1 1 7 】

本発明においては、開環重合に際し、重合開始剤として、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、脂肪族アルコールはモノ、ジ、または多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、p-tert-ベンジルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール等の、ジアルコール、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リピトール、エリスリトール等の多価アルコールおよび乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの脂肪族アルコールは、用いられるアルコールの種類などの条件により若干の相違はあるが、通常、モノマーの総量に対し、0.01～10重量%の割合で用いられる。本発明において、開環重合反応温度は、25～200℃の範囲であり、好ましくは50～200℃、より好ましくは100～180℃の範囲である。

## 【 0 1 1 8 】

本発明において、開環重合反応は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気、あるいは減圧、も

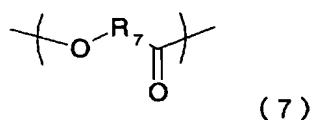
し、は加圧して行つてもよい、その際、溶媒、触媒、アルコールを加へてもよい。

#### 【0119】

本発明にかかるポリヒドロキシアлкаノエートは、先に示した化学式(1)、(5)あるいは(6)で示されるユニットを主体として構成されるが、機械特性、分解特性など物性を種々変化させるために、第2成分等を共重合させたコポリマーとしてもよい。例えば、化学式(7)で示されるユニットを更に分子中に含有させることができる。

#### 【0120】

##### 【化40】



#### 【0121】

(R<sub>7</sub>は、炭素数1~11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1~2のアルキレン基である)または、アリールで置換されていてもよい炭素数1~5のアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>7</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

第2成分としての具体例としては、α-ヒドロキシカルボン酸の環状ジエステルやω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物であるラクトン類を共重合させることができる。更に、具体的にはα-ヒドロキシカルボン酸の環状ジエステルとしては、グリコリド、ラクチド、α-ヒドロキシ酪酸、α-ヒドロキシイソ酪酸、α-ヒドロキシ吉草酸、α-ヒドロキシイソ吉草酸、α-ヒドロキシ-α-メチル酪酸、α-ヒドロキシカプロン酸、α-ヒドロキシイソカプロン酸、α-ヒドロキシ-β-メチル吉草酸、α-ヒドロキシヘプタン酸、マンデル酸、β-フェニル乳酸等の分子間環状ジエステルが挙げられる。また、不斉炭素を有するものは、L体、D体、ラセミ体、メソ体のいずれでもよい。また、環状ジエステルは異なるα-オキシ酸分子同士により形成されるものであっても一向に構わない。具体的には、グリコール酸と乳酸の間の環状ジエステルであり、3-メチルー2,5-ジケトー1,4-ジオキサノンなどが挙げられる。また、ω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物であるラクトン類としては、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、β-イソバレロラクトン、β-カプロラクトン、β-イソカプロラクトン、β-メチルーβ-バレロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、δ-カプロラクトン、11-オキシデカン酸ラクトン、p-ジオキサノン、1,5-ジオキセパン-2-オン等の分子内閉環化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0122】

重合によって得られるポリヒドロキシアлкаノエートの数平均分子量は、重合触媒の種類や量、重合温度、重合時間などの条件を変えることで種々の分子量のものが得られるが、1000~1000000が好ましい。

#### 【0123】

ポリヒドロキシアлкаノエートの分子量は、相対分子量、絶対分子量として測定可能である。簡便にたとえばGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)などにより測定できる。具体的なGPCの測定方法としては、予め上記ポリヒドロキシアлкаノエートを可溶性溶媒に溶解し、同様の移動相で測定する。検出器としては、示差屈折検出器(RI)または紫外検出器(UV)など測定するポリヒドロキシアлкаノエートに合わせて用いることができる。試料(ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなど)との相対比較として分子量が求められる。溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、クロロホルム、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、

ハヤリノルオロギノロハノール（HPL）などポリマーが可溶なものが選ばれはよい。極性溶媒の場合には、塩添加により測定することもできる。

#### 【0124】

また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比率（ $M_w/M_n$ ）が、1～10の範囲内にある上記ポリヒドロキシアルカノエートを使用することが好ましい。

なお、本発明の化学反応における、反応溶媒、反応温度、反応時間、精製方法等は、上記の方法に限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0125】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明の方法は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

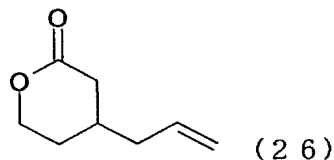
#### 【0126】

##### （実施例1）

【化学式（26）で示されるテトラヒドロ-4-（2-プロベニル）-2H-ピラン-2-オンを用いたポリエステル合成】

#### 【0127】

##### 【化41】



#### 【0128】

化学式（26）で示されるテトラヒドロ-4-（2-プロベニル）-2H-ピラン-2-オン 1.40g（0.01mmol）、0.01Mのオクチル酸スズ（2-エチルヘキサン酸スズ）のトルエン溶液 4.0ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.0mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.53g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、以下の条件でNMR分析を行った。

<測定機器> FT-NMR：Bruker DPX400

共鳴周波数： $^1\text{H}$ =400MHz

<測定条件> 測定核種： $^1\text{H}$

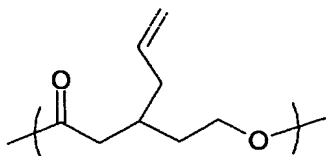
使用溶媒：TMS/ $\text{CDCl}_3$

測定温度：室温

その結果、下記化学式（27）に示すユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0129】





(27)

## 【0130】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 6200$ 、重量平均分子量  $M_w = 8100$  であった。

## 【0131】

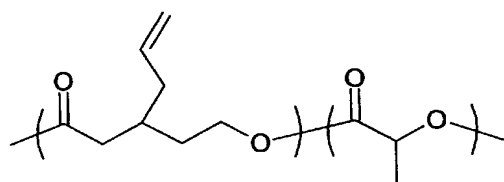
## （実施例2）

【テトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成】

化学式(26)で示されるテトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン 0.28 g (2.0 mmol)、L-ラクチド 1.44 g (10.0 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8 ml、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.19 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(28)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット 7 mol%、Bユニット 93 mol%であることが確認された。

## 【0132】

## 【化 4 3】



A

B

(28)

## 【0133】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 21500$ 、重量平均分子量  $M_w = 29900$  であった。

## 【0134】

## （実施例3）

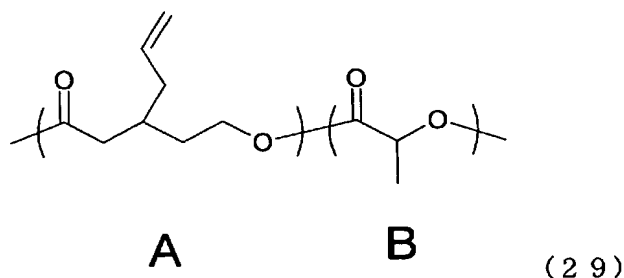
【テトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン及びL-ラクチド

を用いたポリエーテル合成]

化学式(26)で示されるテトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン 1.40g (10.0mmol)、L-ラクチド 7.21g (50.0mmol)、0.1Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2.4ml、0.1Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2.4mlを重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを6.21g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(29)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0135】

【化44】



【0136】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GE L Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 23200$ 、重量平均分子量  $M_w = 32200$ であった。

【0137】

(実施例4)

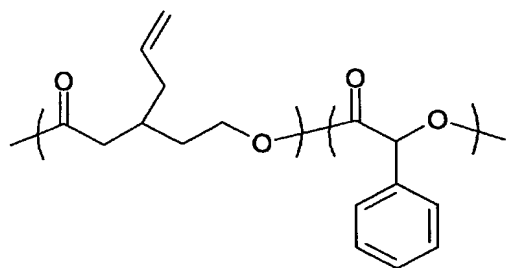
[テトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン及びマンデリド(3,6-ジフェニル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)を用いたポリエステル合成]

化学式(26)で示されるテトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン 0.28g (2.0mmol)、マンデリド 2.68g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.79g得た。

【0138】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(30)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット10mol%、Bユニット90mol%であることが確認された。

【0139】



A

B

(30)

## 【0140】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18700$ 、重量平均分子量  $M_w = 28800$  であった。

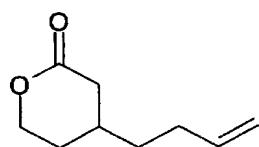
## 【0141】

(実施例5)

【化学式(31)で示されるテトラヒドロ-4-(3-ブテニル)-2H-ピラン-2-オン及び $\delta$ -バレロラクトンを用いたポリエステル合成】

## 【0142】

【化46】



(31)

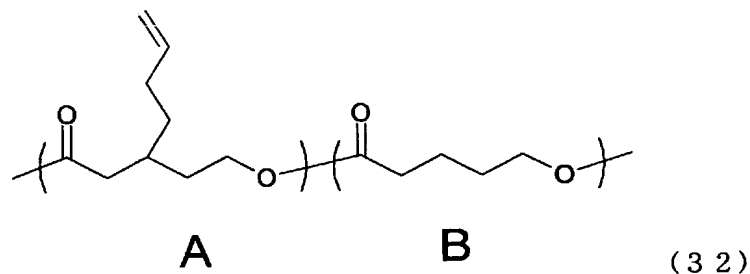
## 【0143】

化学式(31)で示されるテトラヒドロ-4-(3-ブテニル)-2H-ピラン-2-オン 0.28 g (2.0 mmol)、 $\delta$ -バレロラクトン 1.00 g (10.0 mmol)、0.01 M のオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8 ml、0.01 M の p-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8 ml を重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.89 g得た。

## 【0144】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(32)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット14 mol%、Bユニット86 mol%であることが確認された。

## 【0145】



## 【0146】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 21000$ 、重量平均分子量  $M_w = 29000$  であった。

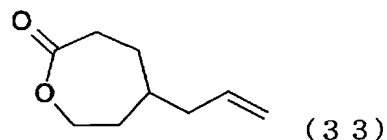
## 【0147】

（実施例6）

【化学式（33）で示される5-（2-プロペニル）-2-オキセパノン及びε-カプロラク톤を用いたポリエステル合成】

## 【0148】

【化 4 8】



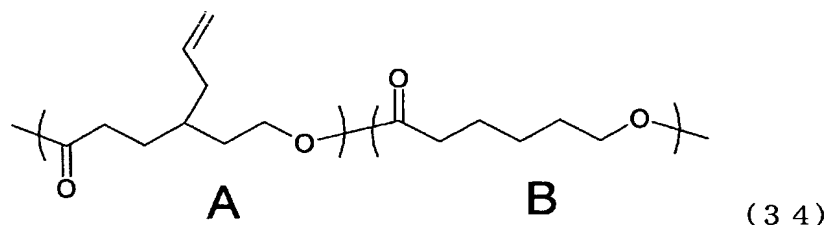
## 【0149】

化学式（33）で示される5-（2-プロペニル）-2-オキセパノン 0.34 g（2.0 mmol）、ε-カプロラク톤 1.14 g（10.0 mmol）、0.01 M のオクチル酸スズ（2-エチルヘキサン酸スズ）のトルエン溶液 4.8 ml、0.01 M の p-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8 ml を重合アンプルに装入し、1 時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12 時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.96 g 得た。

## 【0150】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（34）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット13 mol%、Bユニット87 mol%であることが確認された。

## 【0151】



## 【0152】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 22500$ 、重量平均分子量  $M_w = 32000$  であった。

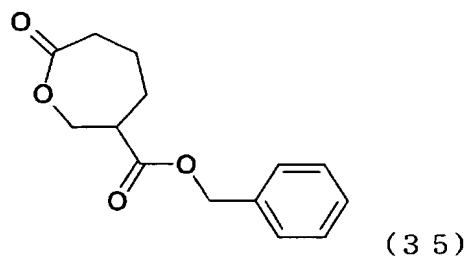
## 【0153】

（実施例7）

[化学式（35）で示される7-オキソ-3-オキセパンカルボン酸フェニルメチルエステル及び $\epsilon$ -カプロラク톤を用いたポリエステル合成]

## 【0154】

【化50】



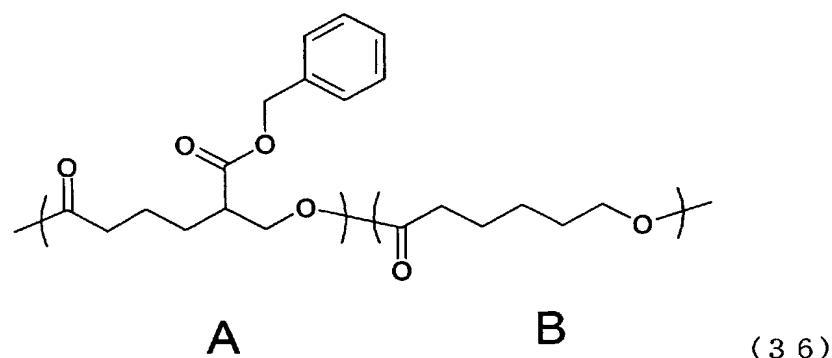
## 【0155】

化学式（35）で示される7-オキソ-3-オキセパンカルボン酸フェニルメチルエステル 0.50 g (2.0 mmol)、 $\epsilon$ -カプロラク톤 1.14 g (10.0 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ（2-エチルヘキサン酸スズ）のトルエン溶液 4.8 ml、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.23 g得た。

## 【0156】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（36）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット14 mol%、Bユニット86 mol%であることが確認された。

## 【0157】



## 【0158】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12000$ 、重量平均分子量  $M_w = 16000$  であった。

## 【0159】

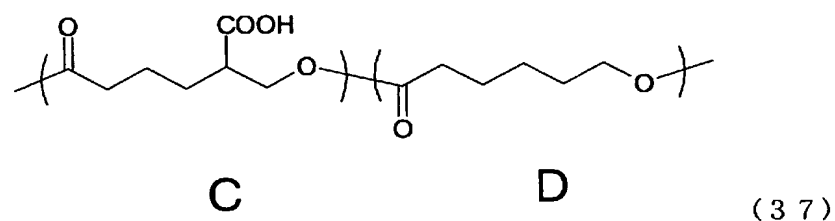
ここで得られた化学式（36）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサン-エタノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.75 g 得た。

## 【0160】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（37）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット 14 mol %、Dユニット 86 mol % であることが確認された。

## 【0161】

## 【化52】



## 【0162】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10600$ 、重量平均分子量  $M_w = 14700$  であった。

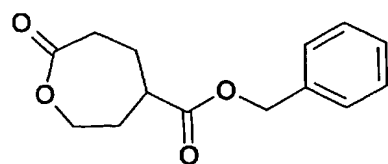
【0105】

(実施例8)

【化学式(38)で示される7-オキソー4-オキセパンカルボン酸フェニルメチルエステル及びε-カプロラク톤を用いたポリエステル合成】

【0164】

【化53】



(38)

【0165】

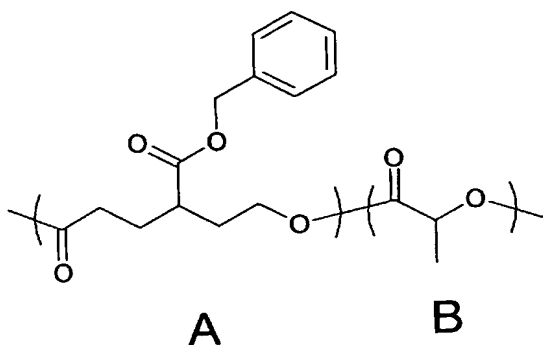
化学式(38)で示される7-オキソー4-オキセパンカルボン酸フェニルメチルエステル 2.48 g (10.0 mmol)、L-ラクチド 7.21 g (50.0 mmol)、0.1 Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2.4 ml、0.1 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2.4 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを7.08 g得た。

【0166】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(39)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8 mol%、Bユニット92 mol%であることが確認された。

【0167】

【化54】



(39)

【0168】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10300$ 、重量平均分子量  $M_w = 14800$ であった。

【0169】

ここで得られた化学式(39)で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 5.00 gをジオキサン-エタノール(75:25)の混合溶媒 500 mlに溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒 1.10 gを加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1

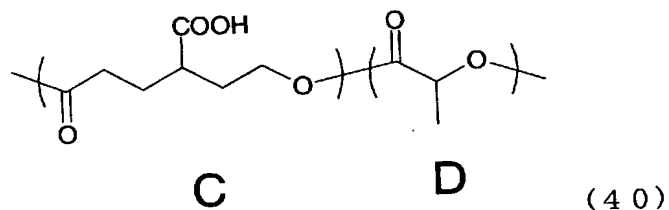
口脱した。反応終了後、懸濁液を取り除くために、0.25 μmのポリアクリルアミドフィルターを用いてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを3.70 g得た。

【0170】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(40)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット8mol%、Dユニット92mol%であることが確認された。

【0171】

【化55】



【0172】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 9500$ 、重量平均分子量  $M_w = 12900$  であった。

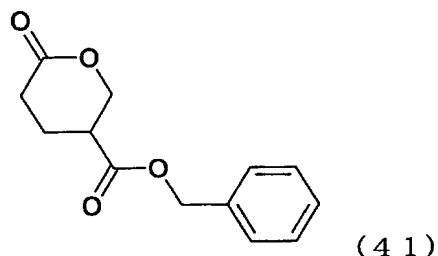
【0173】

(実施例9)

[化学式(41)で示されるテトラヒドロ-6-オキソ-2H-ピラン-3-カルボン酸フェニルメチルエステル及びマンデリドを用いたポリエステル合成]

【0174】

【化56】



【0175】

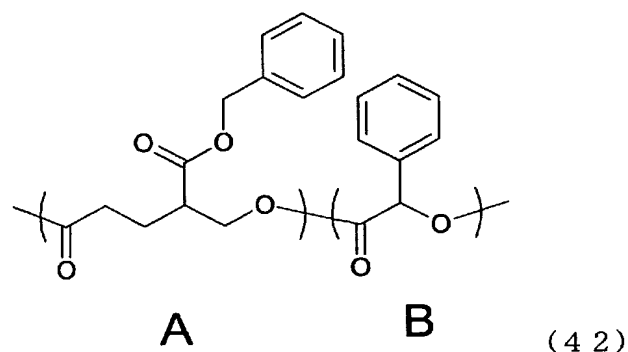
化学式(41)で示されるテトラヒドロ-6-オキソ-2H-ピラン-3-カルボン酸フェニルメチルエステル 0.47 g (2.0 mmol)、マンデリド 2.68 g (10.0 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8 ml、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8 mlを重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを2.06 g得た。



得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (42) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、A ユニット 7 mol %、B ユニット 93 mol % であることが確認された。

【0176】

【化57】



【0177】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー HLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12000$ 、重量平均分子量  $M_w = 16000$  であった。

【0178】

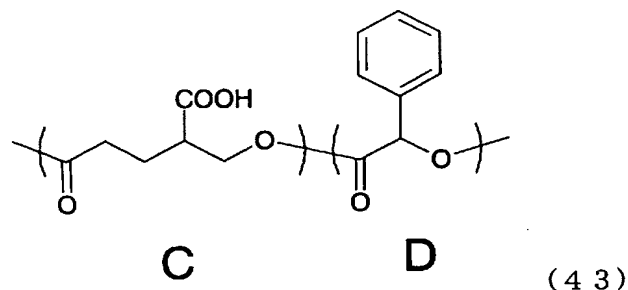
ここで得られた化学式 (42) で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサン・エタノール (75:25) の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに 5% パラジウム/炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で 1 日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その 10 倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを 0.73 g 得た。

【0179】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (43) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、C ユニット 7 mol %、D ユニット 93 mol % であることが確認された。

【0180】

【化58】



【0181】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 8700$ 、重量平均分子量  $M_w = 12900$ であった。

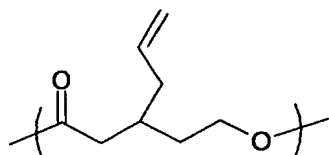
#### 【0182】

（実施例10）

実施例1で合成した化学式（27）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

#### 【0183】

【化59】



(27)

#### 【0184】

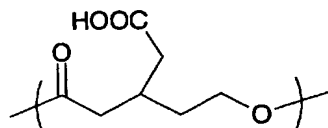
実施例1で得られた化学式（27）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート 0.50 g をナスフラスコ中に加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 2.83 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 2.25 g をゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを 60 ml 加え、更に水 45 ml を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0 N 塩酸により液性を  $\text{pH} = 1$  にした。有機層を抽出し、1.0 N 塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水 50 ml、メタノール 50 ml で洗浄し、更に水 50 ml で3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF 3 ml に溶解し、次に、THF に溶解し、溶解に要した THF の 50 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 0.42 g 得た。

#### 【0185】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（44）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0186】

【化60】



(44)

#### 【0187】

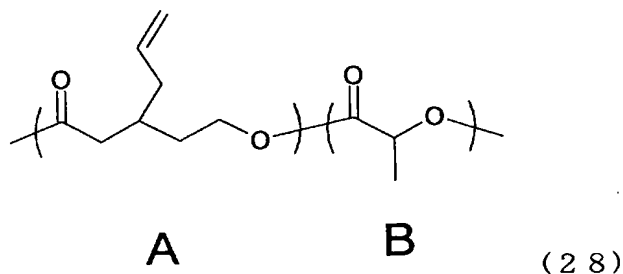
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 4700$ 、重量平均分子量  $M_w = 6200$ であった。

#### 【0188】

実施例 2 で合成した化学式（28）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0189】

【化61】



【0190】

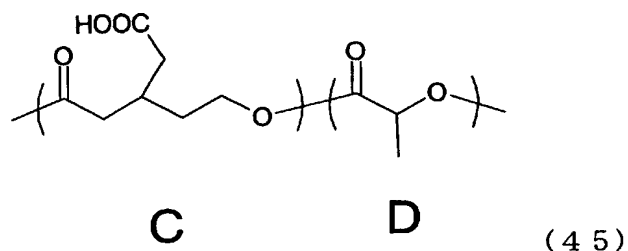
実施例 2 で得られた化学式（28）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（A：7mol%、B：93mol%）0.50g をナスフラスコ中に加え、アセトン30ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.36g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.28g をゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml 加え、更に水45ml を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N 塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N 塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50ml で洗浄し、更に水50ml で3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF 3ml に溶解し、次に、THF に溶解し、溶解に要したTHF の50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.43g 得た。

【0191】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件でNMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（45）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0192】

【化62】



【0193】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GE L Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17400$ 、重量平均分子量  $M_w = 23800$  であった。

【0194】

次に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを昇山するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

#### 【0195】

目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 30 mg 得た。

#### 【0196】

実施例 1 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (45) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、7 mol %、D のユニットが、93 mol % の共重合体であることが確認された。

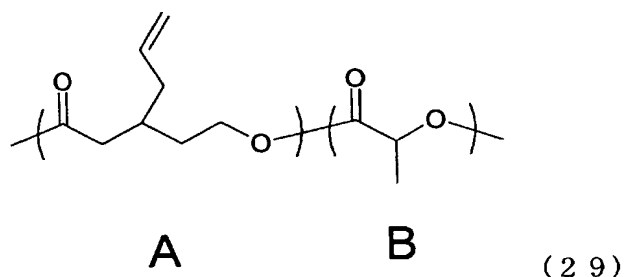
#### 【0197】

(実施例 12)

実施例 3 で合成した化学式 (29) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

#### 【0198】

【化 63】



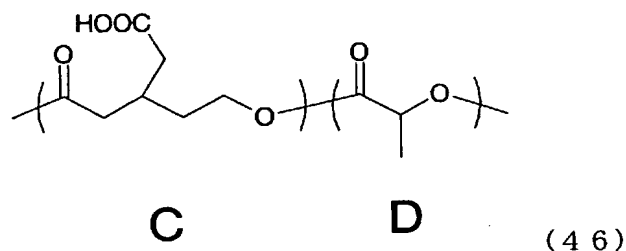
#### 【0199】

実施例 3 で得られた化学式 (29) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (A: 8 mol %、B: 92 mol %) 5.00 g をナスフラスコ中に加え、アセトン 300 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 50 ml、18-クラウン-6-エーテル 4.09 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 3.26 g をゆっくり加えて、氷浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを 600 ml 加え、更に水 450 ml を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0 N 塩酸により液性を pH = 1 にした。有機層を抽出し、1.0 N 塩酸で 3 回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水 500 ml、メタノール 500 ml で洗浄し、更に水 500 ml で 3 回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF 30 ml に溶解し、次に、THF に溶解し、溶解に要した THF の 50 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 4.38 g 得た。

#### 【0200】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (46) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0201】



## 【0202】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 19800$ 、重量平均分子量  $M_w = 27900$  であった。

## 【0203】

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

## 【0204】

目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 30 mg 得た。

## 【0205】

実施例 1 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (46) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、8 mol %、D のユニットが、92 mol % の共重合体であることが確認された。

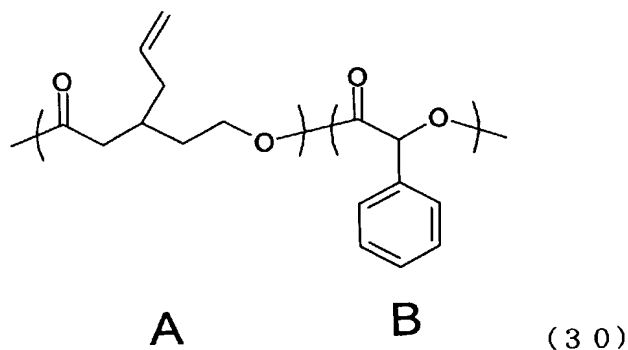
## 【0206】

（実施例 13）

実施例 4 で合成した化学式 (30) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

## 【0207】

【化65】



【0200】

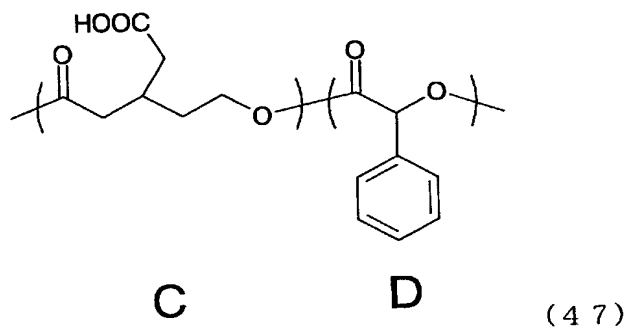
実施例4で得られた化学式(30)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:10mol%、B:90mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.29gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.23gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF3mlに溶解し、次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.41g得た。

【0209】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(47)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0210】

【化66】



【0211】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 15500$ 、重量平均分子量  $M_w = 20300$ であった。

【0212】

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0213】

目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを28mg得た。

【0214】

実施例1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(47)で示さ

れるポリヒドロキシアルカノエートのエーテルの割合は、このエーテルが、10m o l %、Dのユニットが、90m o l %の共重合体であることが確認された。

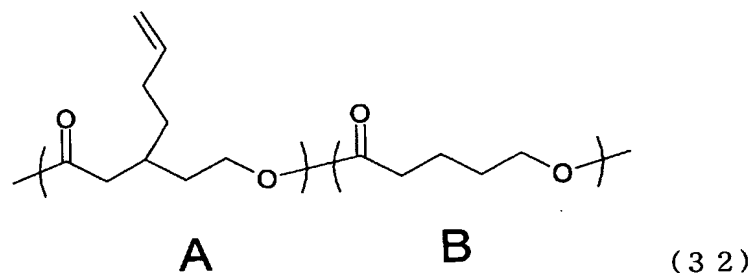
【0215】

(実施例14)

実施例5で合成した化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0216】

【化67】



【0217】

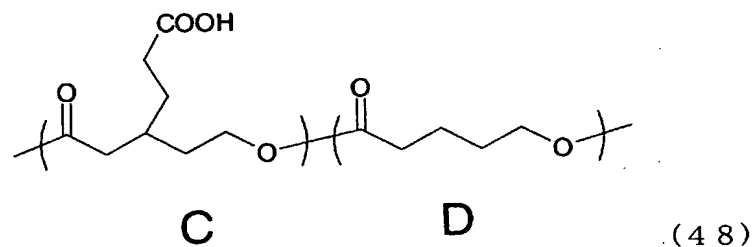
実施例5で得られた化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:14m o l %、B:86m o l %)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.52gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.42gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF3mlに溶解し、次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.43g得た。

【0218】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(48)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0219】

【化68】



【0220】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC;東ソーHLC-8220、カラム;東ソーTSK-GE L Super HM-H、溶媒;クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した

。その和を、数下均分し、 $MW = 17900$ 、 $MW = 24500$ であった。

#### 【0221】

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

#### 【0222】

目的物であるポリヒドロキシアルカノエート  $30\text{mg}$  を  $100\text{ml}$  容ナスフラスコ中に加え、クロホルム  $2.1\text{ml}$ 、メタノール  $0.7\text{ml}$  を加えて溶解した。これに  $2\text{mol/L}$  のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液  $0.5\text{ml}$  を加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール  $50\text{ml}$  で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを  $29\text{mg}$  得た。

#### 【0223】

実施例1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(48)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、 $13\text{mol}\%$ 、Dのユニットが、 $87\text{mol}\%$ の共重合体であることが確認された。

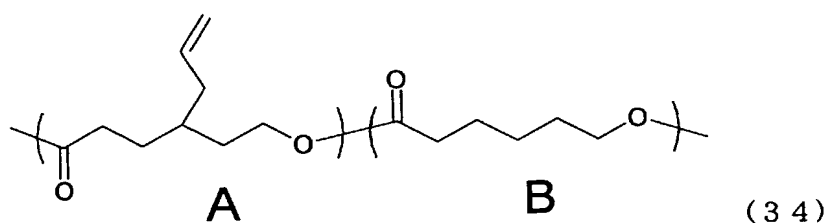
#### 【0224】

(実施例15)

実施例6で合成した化学式(34)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

#### 【0225】

【化69】



#### 【0226】

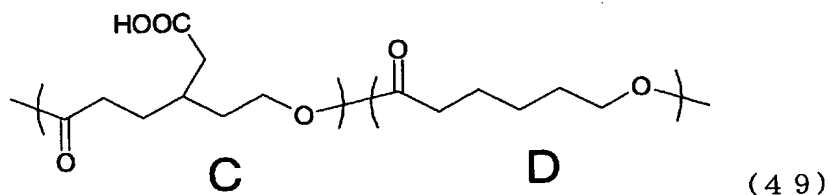
実施例6で得られた化学式(34)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A： $13\text{mol}\%$ 、B： $87\text{mol}\%$ )  $0.50\text{g}$  をナスフラスコ中に加え、アセトン  $30\text{ml}$  を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸  $5\text{ml}$ 、18-クラウン-6-エーテル  $0.43\text{g}$  を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム  $0.34\text{g}$  をゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを  $60\text{ml}$  加え、更に水  $45\text{ml}$  を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、 $1.0\text{N}$  塩酸により液性を  $\text{pH}=1$  にした。有機層を抽出し、 $1.0\text{N}$  塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水  $50\text{ml}$ 、メタノール  $50\text{ml}$  で洗浄し、更に水  $50\text{ml}$  で3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF  $3\text{ml}$  に溶解し、次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを  $0.44\text{g}$  得た。

#### 【0227】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(49)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0228】





## 【0229】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18900$ 、重量平均分子量  $M_w = 27600$  であった。

## 【0230】

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

## 【0231】

目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 ml/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 28 mg 得た。

## 【0232】

実施例 1 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (49) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、12 mol %、D のユニットが、88 mol % の共重合体であることが確認された。

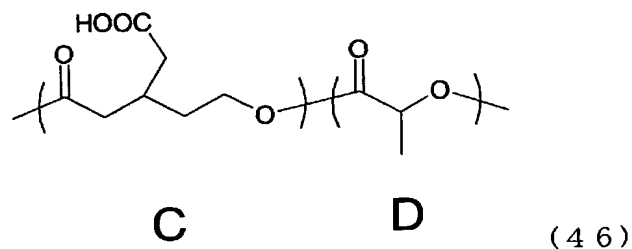
## 【0233】

（実施例 16）

実施例 12 で合成した化学式 (46) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと 2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

## 【0234】

【化71】



## 【0235】

窒素雰囲気下、実施例 12 で得られた化学式 (46) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（C：8 mol %、D：92 mol %）で合成したポリマーを 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.35 g を 100 ml 三口フラス

に投入し、ヒソジン 1.5 g、0.1M 1 を加えて攪拌した後、亜リン酸トリノール 1.0 g、0.1M 1 を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール 150 ml に再沈殿して回収した。得られたポリマーを 1N 塩酸を用いて 1 日間洗浄を行った後、1 日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを 0.34 g 得た。

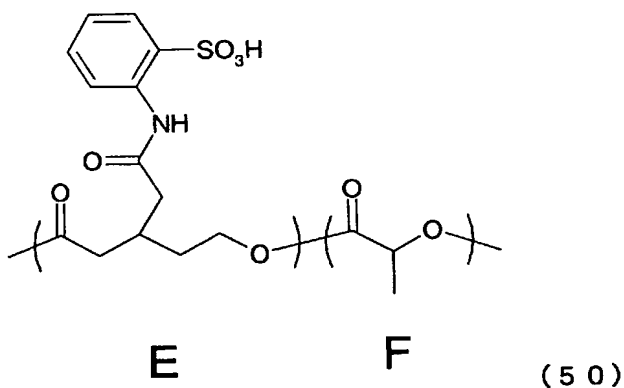
#### 【0236】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重 DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR 測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$  の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (50) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

#### 【0237】

#### 【化72】



#### 【0238】

また、化学式 (50) で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、E のユニットが、8 mol %、F のユニットが、92 mol % の共重合体であることが確認された。

#### 【0239】

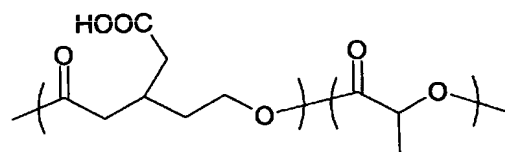
得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PL gel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 16700$ 、重量平均分子量  $M_w = 24700$  であった。

#### 【0240】

#### (実施例 17)

実施例 12 で合成した化学式 (46) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートと 4-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

#### 【0241】



C

D

(46)

## 【0242】

窒素雰囲気下、実施例12で得られた化学式(46)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエート共重合体(C: 8mol%, D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、4-アミノベンゼンスルホン酸0.35gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.32g得た。

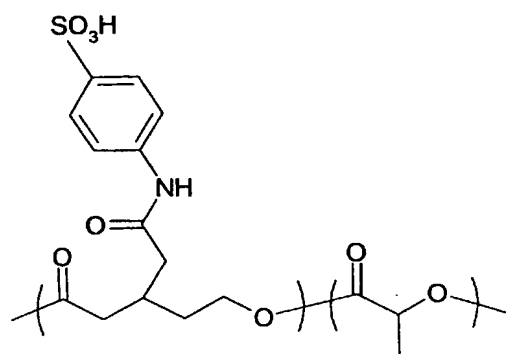
## 【0243】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(51)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

## 【0244】

## 【化74】



E

F

(51)

## 【0245】

また、化学式(51)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

【0240】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソー、カラム；ポリマーラボラトリーズ PLgel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒；DMF/LiBr 0.1%（w/v）、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 16100$ 、重量平均分子量 $M_w = 24300$ であった。

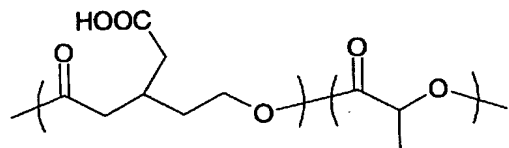
【0247】

（実施例18）

実施例12で合成した化学式（46）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートとp-トリイジン-2-スルホン酸との縮合反応

【0248】

【化75】



C

D

(46)

【0249】

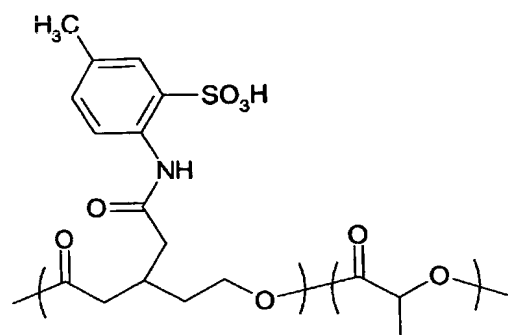
窒素雰囲気下、実施例12で得られた化学式（46）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（C：8mol%、D：92mol%）で合成したポリマーを0.40g、p-トリイジン-2-スルホン酸0.38gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.35g得た。

【0250】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR：Bruker DPX 400；共鳴周波数：400MHz；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）、フーリエ変換-赤外吸収（FT-IR）スペクトル（Nicolet AVATAR 360 FT-IR）により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、p-トリイジン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（52）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0251】



E                      F                      (52)

## 【0252】

また、化学式(52)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

## 【0253】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 15700$ 、重量平均分子量 $M_w = 24600$ であった。

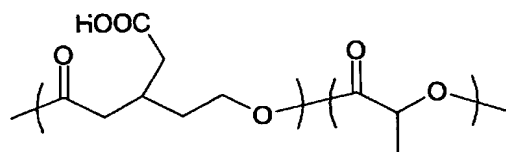
## 【0254】

(実施例19)

実施例12で合成した化学式(46)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応

## 【0255】

【化77】



C                      D                      (46)

## 【0256】

窒素雰囲気下、実施例12で得られた化学式(46)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル0.51gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.38g得た。

## 【0257】

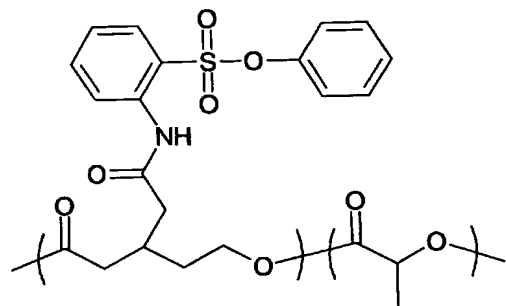
得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX

4000, 六崎同収数・4000 $\mu$ m<sup>2</sup>, 測定核種・<sup>1</sup>H, 使用溶媒・ $\text{CDCl}_3$ , 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (53) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0258】

【化78】



E

F

(53)

【0259】

また、化学式 (53) で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

【0260】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17100$ 、重量平均分子量  $M_w = 24600$  であった。

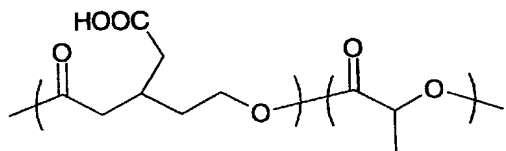
【0261】

(実施例20)

実施例12で合成した化学式 (46) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートと2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸との縮合反応

【0262】

【化79】



C

D

(46)

【0263】

単系芳香族、大分子として得られた化学式(40)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%, D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸0.45gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.34g得た。

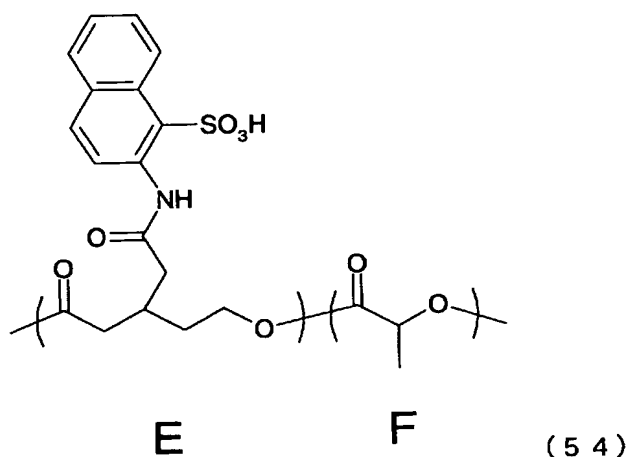
#### 【0264】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(54)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0265】

#### 【化80】



#### 【0266】

また、化学式(54)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

#### 【0267】

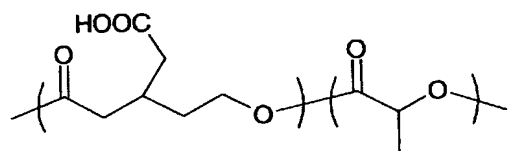
得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 16900$ 、重量平均分子量 $M_w = 25700$ であった。

#### 【0268】

#### (実施例21)

実施例12で合成した化学式(46)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応

#### 【0269】



C

D

(46)

## 【0270】

窒素雰囲気下、実施例12で得られた化学式(46)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸0.31gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.31g得た。

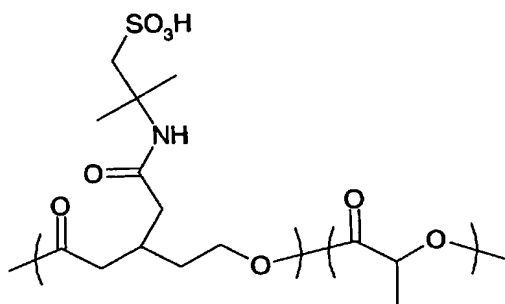
## 【0271】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(55)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0272】

## 【化82】



E

F

(55)

## 【0273】

また、化学式(55)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

## 【0274】



得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソー、カラム；ポリマーラボラトリーズ PL gel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒；DMF/LiBr 0.1%（w/v）、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 17300$ 、重量平均分子量 $M_w = 24600$ であった。

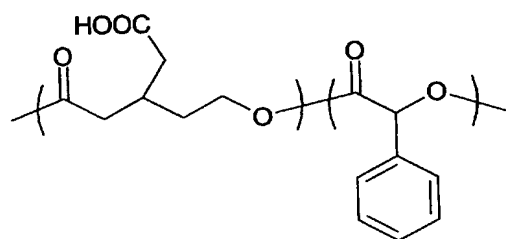
【0275】

（実施例22）

実施例13で合成した化学式（47）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと3-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0276】

【化83】



C

D

(47)

【0277】

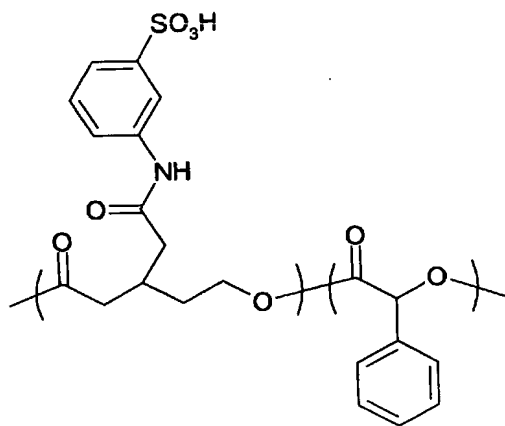
窒素雰囲気下、実施例13で得られた化学式（47）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（C：10mol%、D：90mol%）で合成したポリマーを0.40g、3-アミノベンゼンスルホン酸0.25gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.76mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.33g得た。

【0278】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR：Bruker DPX 400；共鳴周波数：400MHz；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）、フーリエ変換-赤外吸収（FT-IR）スペクトル（Nicolet AVATAR 360 FT-IR）により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、3-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（56）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0279】



E

F

(56)

## 【0280】

また、化学式(56)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、10mol%、Fのユニットが、90mol%の共重合体であることが確認された。

## 【0281】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 13100$ 、重量平均分子量 $M_w = 17700$ であった。

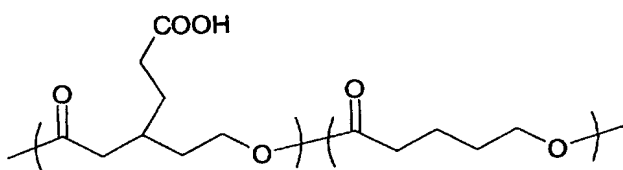
## 【0282】

(実施例23)

実施例14で合成した化学式(48)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-メトキシアニリン-2-スルホン酸との縮合反応

## 【0283】

【化85】



C

D

(48)

## 【0284】

窒素雰囲気下、実施例14で得られた化学式(48)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 13mol%、D: 87mol%)で合成したポリマーを0.40g、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸0.48gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.24mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.37g得た。

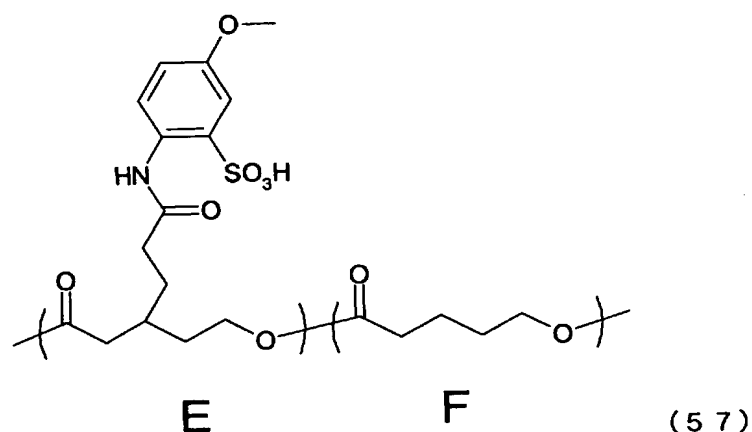
【0205】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(57)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0286】

【化86】



【0287】

また、化学式(57)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、13 mol%、Fのユニットが、87 mol%の共重合体であることが確認された。

【0288】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 14800$ 、重量平均分子量  $M_w = 20600$  であった。

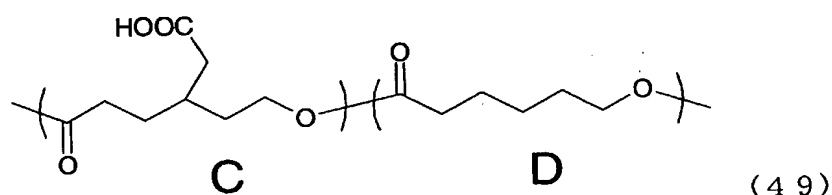
【0289】

(実施例24)

実施例15で合成した化学式(49)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートとタウリンとの縮合反応

【0290】

【化87】



窒素雰囲気下、実施例 15 で得られた化学式 (49) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (C : 12 mol %、D : 88 mol %) で合成したポリマーを 0.40 g、タウリン 0.25 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 1.03 ml を加え、120℃ で 6 時間加熱した。反応終了後、エタノール 150 ml に再沈殿して回収した。得られたポリマーを 1 N 塩酸を用いて 1 日間洗浄を行った後、1 日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを 0.31 g 得た。

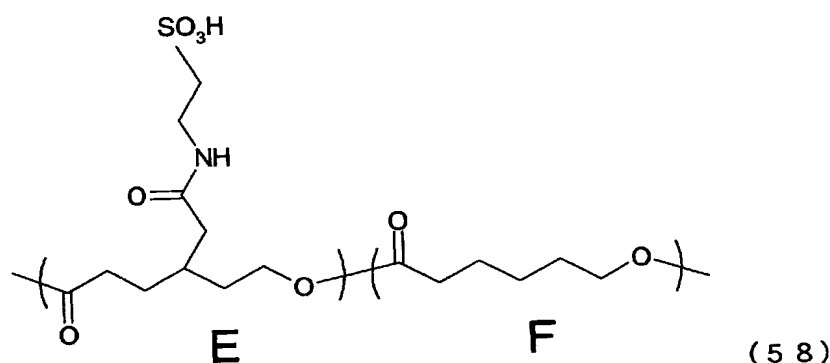
## 【 0 2 9 2 】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR : Bruker DPX 400 ; 共鳴周波数 : 400 MHz ; 測定核種 :  $^1\text{H}$  ; 使用溶媒 : 重 DMSO ; 測定温度 : 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicoret AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR 測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$  の結果より、タウリン構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (58) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【 0 2 9 3 】

## 【 化 8 8 】



## 【 0 2 9 4 】

また、化学式 (58) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、E のユニットが、12 mol %、F のユニットが、88 mol % の共重合体であることが確認された。

## 【 0 2 9 5 】

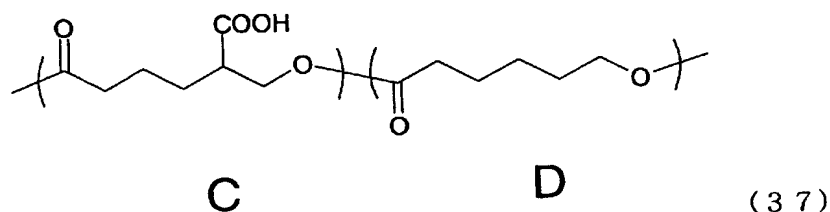
得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC ; 東ソー、カラム ; ポリマーラボラトリーズ PL gel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒 ; DMF / LiBr 0.1 % (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 15500$ 、重量平均分子量  $M_w = 22200$  であった。

## 【 0 2 9 6 】

## (実施例 25)

実施例 7 で合成した化学式 (37) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと 2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

## 【 0 2 9 7 】



## 【0298】

窒素雰囲気下、実施例7で得られた化学式(37)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(C: 14mol%、D: 86mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.40gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.21mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.36g得た。

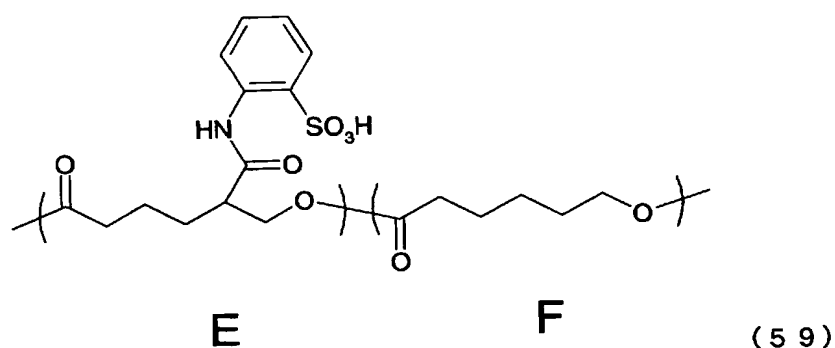
## 【0299】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(59)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであることが確認された。

## 【0300】

## 【化90】



## 【0301】

また、化学式(59)で示されるポリヒドロキシアлкаノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、14mol%、Fのユニットが、86mol%の共重合体であることが確認された。

## 【0302】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その

和木、数下均方J里 $MI_H = 9400$ 、重下均方J里 $MI_W = 10400$ であった。

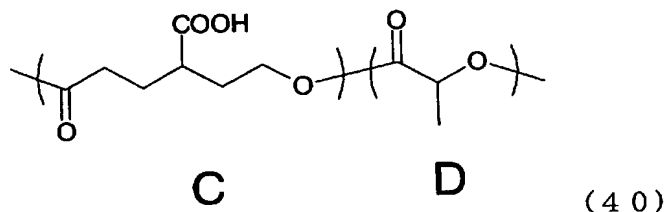
【0303】

(実施例26)

実施例8で合成した化学式(40)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応

【0304】

【化91】



【0305】

窒素雰囲気下、実施例8で得られた化学式(40)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:8mol%、D:92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸0.31gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.33g得た。

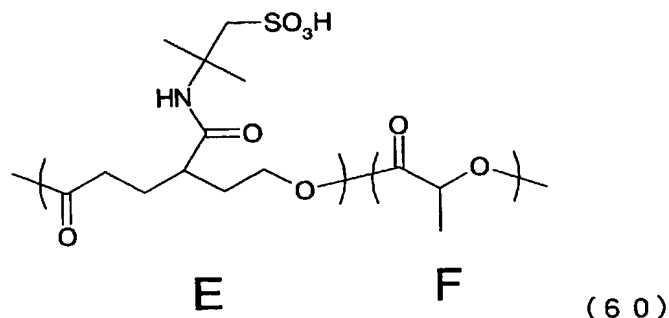
【0306】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1H$ -NMR (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1H$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1H$ -NMRの結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(60)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0307】

【化92】



【0308】

また、化学式(60)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、E

のユニットが、8 mol %、Dのユニットが、92 mol %の六量体であることが確認された。

【0309】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソー、カラム；ポリマーラボラトリーズ PL gel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒；DMF/LiBr 0.1%（w/v）、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 8100$ 、重量平均分子量 $M_w = 12400$ であった。

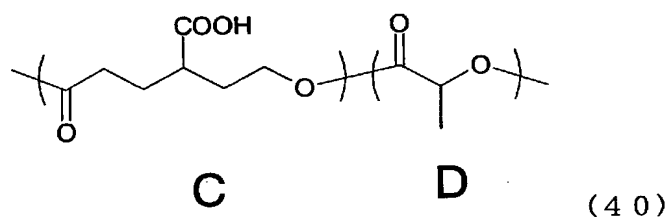
【0310】

（実施例27）

実施例8で合成した化学式（40）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応

【0311】

【化93】



【0312】

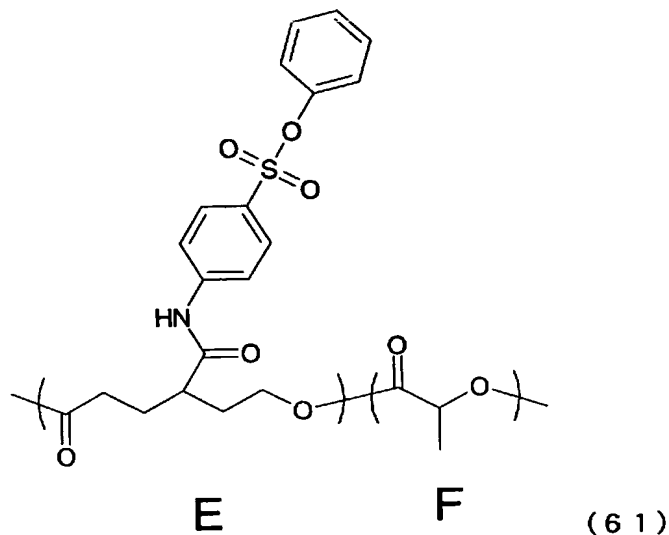
窒素雰囲気下、実施例8で得られた化学式（40）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（C：8 mol %、D：92 mol %）で合成したポリマーを0.40 g、4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル0.51 gを100 ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0 ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06 mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150 mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1 N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.35 g得た。

【0313】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR：Bruker DPX 400；共鳴周波数：400 MHz；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）、フーリエ変換-赤外吸収（FT-IR）スペクトル（Nicolet AVATAR 360 FT-IR）により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（61）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0314】



## 【0315】

また、化学式(61)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

## 【0316】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 7800$ 、重量平均分子量 $M_w = 14300$ であった。

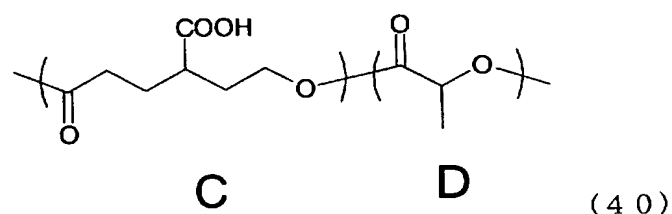
## 【0317】

(実施例28)

実施例8で合成した化学式(40)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと1-ナフチルアミン-8-スルホン酸との縮合反応

## 【0318】

【化95】



## 【0319】

窒素雰囲気下、実施例8で得られた化学式(40)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸0.45gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.33g得た。

## 【0320】

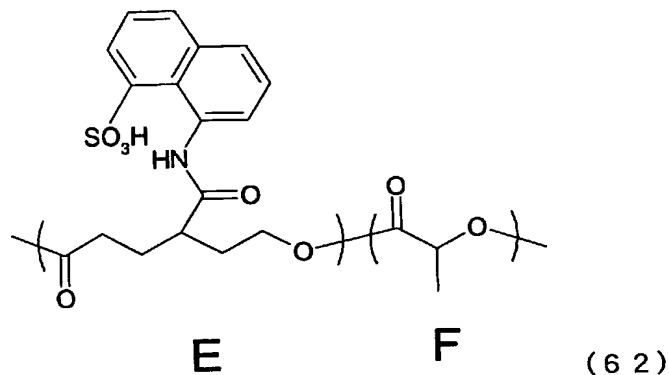


得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (F T-NMR・D I U K E I D I A 400；共鳴周波数：400MHz；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (F T-I R) スペクトル (N i c o l e t A V A T A R 3 6 0 F T-I R) により分析を行った。I R 測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$  の結果より、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (62) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0321】

【化96】



【0322】

また、化学式 (62) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、E のユニットが、8mol%、F のユニットが、92mol% の共重合体であることが確認された。

【0323】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC；東ソー、カラム；ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒；DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 8200$ 、重量平均分子量  $M_w = 12400$  であった。

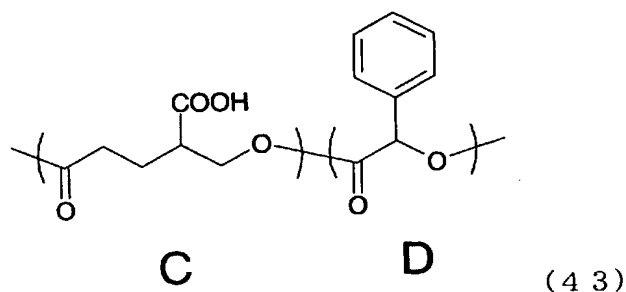
【0324】

(実施例29)

実施例9で合成した化学式 (43) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-メトキシアニリン-2-スルホン酸との縮合反応

【0325】

【化97】



【0326】

窒素雰囲気下、実施例9で得られた化学式(43)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:7mol%、D:93mol%)で合成したポリマーを0.40g、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸0.21gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、垂リン酸トリフェニル0.54mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.32g得た。

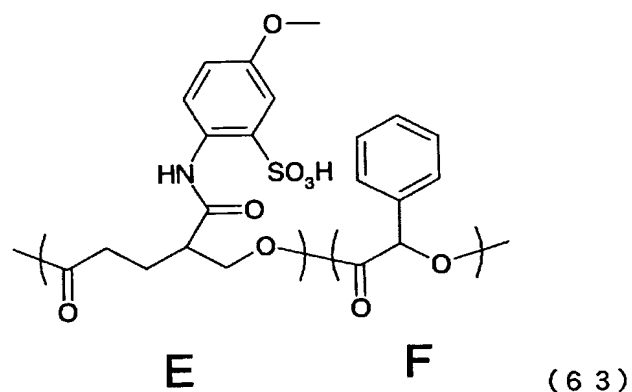
【0327】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(63)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0328】

【化98】



【0329】

また、化学式(63)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、7mol%、Fのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。

【0330】

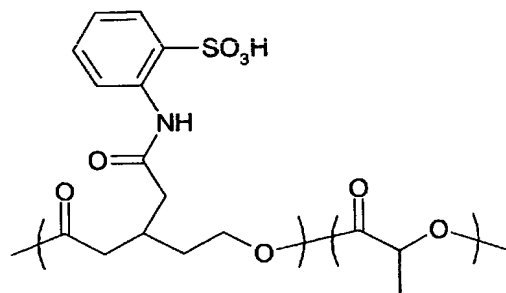
得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 6900$ 、重量平均分子量 $M_w = 10100$ であった。

【0331】

(実施例30)

実施例16で合成した化学式(50)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0332】



E

F

(50)

## 【0333】

実施例16で得られた化学式(50)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E:8mol%、F:92mol%)0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製)1.31mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。

## 【0334】

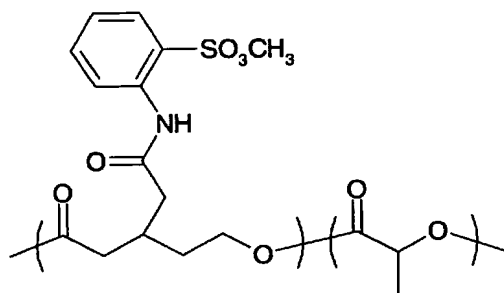
更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。

## 【0335】

ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.30gを得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR:Bruker DPX400; 共鳴周波数:400MHz; 測定核種: $^1\text{H}$ ; 使用溶媒:重DMSO; 測定温度:室温)により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(64)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0336】

## 【化100】



G

H

(64)

## 【0337】

また、化学式(64)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確

【0338】

また、電位差滴定装置AT510（京都電子製）を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0339】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソー、カラム；ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒；DMF/LiBr 0.1%（w/v）、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 15900$ 、重量平均分子量 $M_w = 24200$ であった。

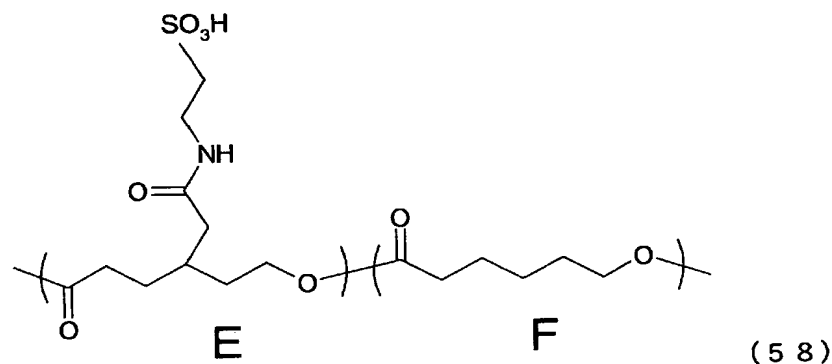
【0340】

（実施例31）

実施例24で合成した化学式（58）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0341】

【化101】



【0342】

実施例24で得られた化学式（58）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（E：12mol%、F：88mol%）0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン—ヘキサン溶液（Aldrich社製）1.34mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。

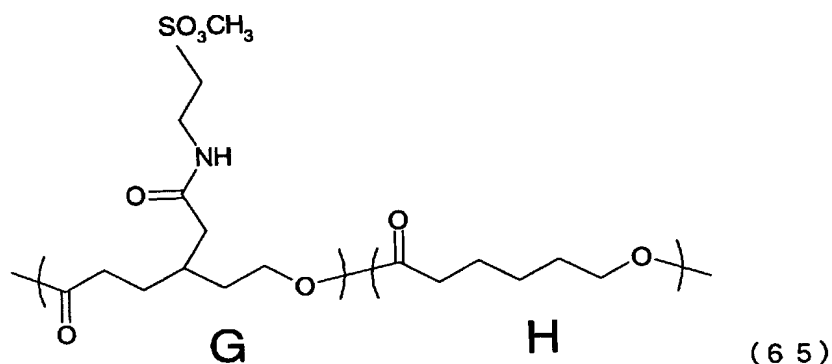
【0343】

更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。

【0344】

ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.31gを得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR：Bruker DPX400；共鳴周波数：400MHz；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3～4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（65）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0345】



## 【0346】

また、化学式(65)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、12mol%、Hのユニットが、88mol%の共重合体であることが確認された。

## 【0347】

また、電位差滴定装置AT510(京都電子製)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

## 【0348】

得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1%(w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 14700$ 、重量平均分子量 $M_w = 21800$ であった。

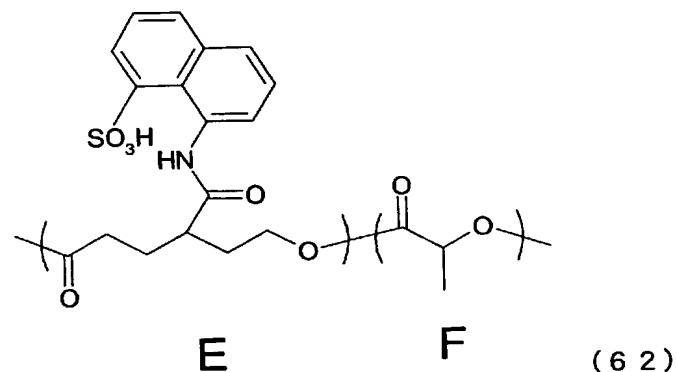
## 【0349】

## (実施例32)

実施例28で合成した化学式(62)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

## 【0350】

## 【化103】



## 【0351】

実施例28で得られた化学式(62)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E: 8mol%、F: 92mol%) 0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで

添加した。これに2.34ml/Lのトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホン酸（Aurich社製）1.34mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。

【0352】

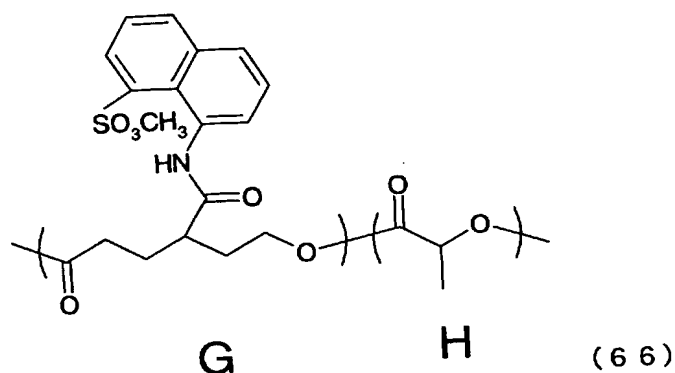
更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。

【0353】

ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.30gを得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR：Bruker DPX400；共鳴周波数：400MHz；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（66）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0354】

【化104】



【0355】

また、化学式（66）で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

【0356】

また、電位差滴定装置AT510（京都電子製）を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0357】

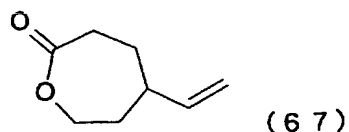
得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソー、カラム；ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒；DMF/LiBr 0.1%（w/v）、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 7500$ 、重量平均分子量 $M_w = 11400$ であった。

【0358】

（実施例33）

【化学式（67）で示される5-エテニル-2-オキセパノン及びε-カプロラク톤を用いたポリエステル合成】

【0359】



## 【0360】

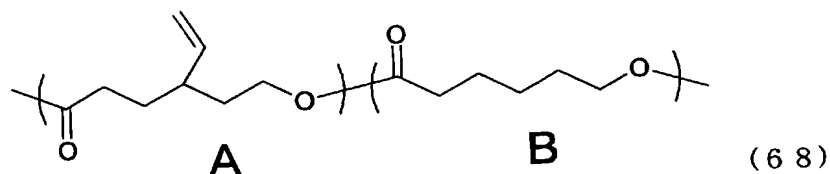
化学式(67)で示される5-エテニル-2-オキセパノン 0.31g (2.0 mmol)、 $\epsilon$ -カプロラクトン 1.14g (10.0 mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。12時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.86g得た。

## 【0361】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(68)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット12mol%、Bユニット88mol%であることが確認された。

## 【0362】

## 【化106】



## 【0363】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17500$ 、重量平均分子量  $M_w = 25400$ であった。

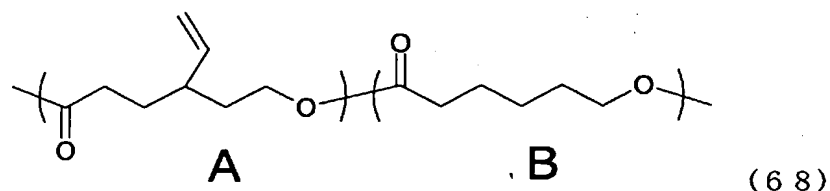
## 【0364】

## (実施例34)

実施例33で合成した化学式(68)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

## 【0365】

## 【化107】



## 【0366】

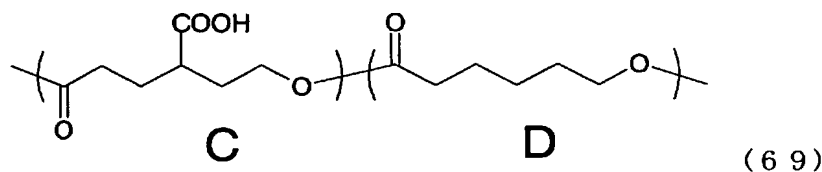
大抵例5で得られた化学式(68)で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:12mol%、B:88mol%)0.50gをナスフラスコに加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.40gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.32gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF3mlに溶解し、次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.42g得た。

#### 【0367】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(69)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0368】

#### 【化108】



#### 【0369】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GE L Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 14300$ 、重量平均分子量  $M_w = 21500$  であった。

#### 【0370】

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

#### 【0371】

目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを29mg得た。

#### 【0372】

実施例1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(69)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、11mol%、Dのユニットが、89mol%の共重合体であることが確認された。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0373】

本発明により、側鎖に反応活性基であるビニル基を分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート、カルボキシル基を分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート、



並に、アミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシャルカノエートおよびその製造方法が提供される。これにより、ビニル基やカルボキシル基を有する新規なポリヒドロキシャルカノエートは、その反応活性基を利用した、機能性官能基の導入ができることから機能性材料への応用展開が可能である。さらには、カルボキシル基や、アミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含むポリヒドロキシャルカノエートは、熔融加工性に優れ、その親水性により生体適合性にも優れており、医療用軟質部材等としての利用が期待できる。

【背景】 新規官

【要約】

【課題】 分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法、並びにその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 側差にビニル基を有するユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートのビニル基を利用して、カルボキシル基や、アミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートを誘導する。

【選択図】 なし

0 0 0 0 0 1 0 0 7

19900830

新規登録

5 9 5 0 1 7 8 5 0

東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
キャノン株式会社